

793
6. FOLGE, 1956, BAND 18, HEFT 1-2

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

ANNALENAUG 17 1956

DER

PHYSICS
LIBRARY

PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 453. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Heidelberg

F. MÖGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 15. Mai 1956

Inhalt

P. Gombás, Budapest: Über eine Modifikation der Weizsäckerschen Korrektion im statistischen Atommodell. Mit 3 Abbildungen	1
E. Palm, Greifswald: Über den Druck in Xenon-Hochdruckentladungsgefäßen. Mit 7 Abbildungen	17
H. Scheffers, Berlin-Grunewald: Über die Bestimmung der freien Weglänge der Leitungselektronen aus galvanomagnetischen Effekten	29
R. Seiwert, Berlin: Das Intensitätsverhältnis der NaD-Linien im Fluoreszenzlicht. Mit 4 Abbildungen	35
R. Seiwert, Berlin: Stöße mit Natrium-Atomen in einem der beiden 3^2P -Zustände. Mit 9 Abbildungen	54
G. Strohrmann, Kiel: Voltaspannungen monomolekularer Filme in elektrischen Feldern. Mit 10 Abbildungen	80
K. Meyer, Jena: Zur Durchführung des Tomonaga-Verfahrens in einer skalaren Modelltheorie	104

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70, oder an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34,— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE * BAND 18, HEFT 1-2 * 1956

Über eine Modifikation der Weizsäckerschen Korrektur im statistischen Atommodell

Von P. Gombás

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß sich durch eine Modifikation der Weizsäckerschen kinetischen Energiekorrektur des statistischen Atommodells für die Energie der Atome eine sehr gute Übereinstimmung mit den empirischen, halbempirischen und wellenmechanischen Werten ergibt. Während die mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur berechneten Energien um etwa 20 % zu hoch liegen, ergibt sich durch die Modifikation nur mehr eine Abweichung von weniger als 2,5 %. Die Grundgleichung des erweiterten Modells wurde für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X auf numerischem Wege exakt gelöst und gezeigt, daß der Verlauf der Elektronendichte gegenüber dem Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diraeschen Dichteverlauf wesentlich verbessert wird, denn erstens bleibt die Elektronendichte am Ort des Kernes konstant, d. h. es verschwindet die Singularität des Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diraeschen Dichteverlaufes am Ort des Kernes, und zweitens fällt die Dichte in großer Entfernung vom Kern exponentiell auf Null ab. Beides ist im besten Einklang mit den wellenmechanischen Resultaten. Abschließend wird auf eine Analogie zwischen der erweiterten statistischen Grundgleichung und der Schrödinger-Gleichung hingewiesen.

1. Einleitung und Zusammenfassung

Das mit der Weizsäckerschen Korrektur erweiterte statistische Atommodell führt bekanntlich für Atome zu bedeutend zu hohen Energien¹⁾. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ursache dieses Mangels aufzudecken und zu zeigen wie man diesen Mangel beheben kann. Es wird gezeigt, daß man durch eine Korrektur der kinetischen Energie für Atome zu Energien gelangt, die mit den empirischen, halbempirischen und wellenmechanischen Energien ausgezeichnet übereinstimmen; die größte Abweichung ist kleiner als 2,5 %. Weiterhin ergibt sich auch für die Elektronendichte ein sehr befriedigender Verlauf, insbesondere fällt diese in großer Entfernung vom Kern exponentiell auf Null ab und paßt sich in diesem Gebiet gut an den Dichteverlauf des „self-consistent field“ an; am Ort des Kernes verschwindet die Singularität

¹⁾ N. Sokolov, J. exper. theor. Phys. 8, 365 (1938). Man vgl. weiterhin P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 116, Springer, Wien 1949; im folgenden kurz als Statistische Theorie zitiert.

des Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen Dichteverlaufes, denn die Elektronendichte ist dort konstant, ebenfalls in bester Übereinstimmung mit den wellenmechanischen Resultaten.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist auf eine Analogie der erweiterten statistischen Grundgleichung mit der wellenmechanischen Schrödinger-Gleichung hinzuweisen, die einen Einblick in den Zusammenhang der statistischen Näherung mit der Wellenmechanik gibt.

2. Einige allgemeine Feststellungen über die Dichteverteilung der Elektronen im statistischen Atommodell

Wir beginnen unsere Ausführungen mit einigen kritischen Betrachtungen über die Verteilung der Elektronendichte im Thomas-Fermi-Diracschen Atommodell und kommen hierbei insbesondere auf einige Feststellungen von Plaskett²⁾ zu sprechen, die unserer Ansicht nach nicht aufrechterhalten werden können.

Das ursprüngliche statistische Atommodell von Thomas und Fermi wurde durch verschiedene Korrekturen weiter ausgebaut. Ein Teil dieser Korrekturen besteht in der genaueren Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung. Die hierdurch erreichte wesentlichste Erweiterung wurde durch den Einbau des Elektronenaustausches in das statistische Modell erzielt. Die Austauschkorrektur bewirkt bekanntlich, daß alle statistischen Atome und Ionen einen endlichen Grenzzadius mit einem für alle Atome und Ionen gleichen endlichen Wert der Randdichte besitzen. Die Elektronendichte wird also am Atomrand unstetig, indem sie von einem endlichen Wert plötzlich auf den Wert Null abfällt. Der Wert des Grenzzadius und der Randdichte ergibt sich hierbei durch eine Variation der Energie des Atoms hinsichtlich des Grenzzadius, das anschaulich mit der Forderung äquivalent ist, daß der Druck des Elektronengases am Atomrand verschwinde.

Die Existenzberechtigung der mit dem Austausch erweiterten, sogenannten Thomas-Fermi-Diracschen freien statistischen Atome und Ionen wurde des öfteren unter Zweifel gestellt. Zunächst wurde die Diskontinuität der Elektronendichte am Atomrand beanstandet und mehrererseits³⁾ die Meinung geäußert, daß solch eine Diskontinuität mit den Resultaten der Wellenmechanik unvereinbar sei und zufolge dessen dieser Dichteverlauf nicht aufrechterhalten werden kann. Unserer Ansicht nach ist dies jedoch nicht der Fall, da es sich hier um ein halbklassisches Elektronengas handelt, das nicht unbedingt den wellenmechanischen Resultaten bzw. Gesetzen Genüge leisten muß. Daß dies besonders in bezug auf die Diskontinuität im Dichteverlauf zutrifft, ist aus den Betrachtungen des Abschnittes 6 ersichtlich. Ein weiterer Einwand gegen das Thomas-Fermi-Diracsche Modell stammt von Plaskett⁴⁾. Dieser besteht darin, daß nach Plaskett die Thomas-Fermi-Diracsche Gleichung keine eindeutige Lösung besitzt, und die in Abb. 1 dargestellten Typen des Dichteverlaufes der Elektronen nach Plaskett alle gleichberechtigte Lösungen darstellen. Daß die von Plaskett angegebenen

²⁾ J. S. Plaskett, Proc. phys. Soc. (A) **66**, 178 (1953).

³⁾ Man vgl. z. B. E. M. Corson, Perturbation Methods in the Quantum Mechanics of n -Electron Systems, S. 173ff., Blackie, London u. Glasgow 1951.

⁴⁾ J. S. Plaskett, l. c.

Typen d
Diracs
lungen
man je
Lösung
Diracs
besitze
außer a
(und n
weisen
teilunge
einem a
zustand

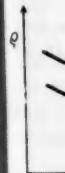


Abb. 1.

Plask
Ansich
folgt r
versch
Durch
der K
Lösung

Ob
artiger
in Fra
von d
des w
kann.
sche
Korre
läuft
- gan

⁵⁾
che M
aufend
che A
der Dr

Typen des Dichteverlaufes den verschiedenen Lösungen der Thomas-Fermi-Diracschen Gleichung entsprechen, d. h. mathematisch mögliche Verteilungen der Elektronendichte darstellen, ist zweifellos der Fall. Hieraus kann man jedoch unserer Ansicht nach keinesfalls den Schluß ziehen, daß diese Lösungen physikalisch gleichwertig seien, also die Thomas-Fermi-Diracsche Gleichung keine physikalisch eindeutig feststellbare Lösung besitze. Aus dem Energieminimumprinzip — das bei Plaskett vollkommen außer acht gelassen wird — folgt nämlich, daß im stabilen Grundzustand (und nur dieser kommt in Frage) die Energie des Atoms ein Minimum aufweisen muß. Mit Rücksicht hierauf ist sofort zu sehen, daß die Dichteverteilungen II und III nicht dem Grundzustand des Atoms, sondern höchstens einem angeregten Zustand entsprechen können. Als Lösung für den Grundzustand kommen also nur mehr die Kurven der Type I in Frage, die nach

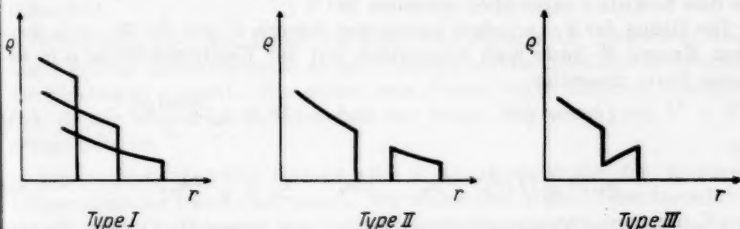


Abb. 1. Die verschiedenen Typen des Dichteverlaufes in den äußeren Gebieten des Thomas-Fermi-Diracschen Modells nach Plaskett

Plaskett alle physikalisch gleichberechtigte Lösungen darstellen. Unserer Ansicht nach ist letzteres unrichtig. Aus dem Energieminimumprinzip folgt nämlich weiterhin, daß der Druck des Elektronengases am Atomrand verschwinden muß, woraus sich ein endlicher Wert für die Randdichte ergibt. Durch diese Bedingung, die bei Plaskett unberücksichtigt bleibt, wird aus der Kurvenschar der Type I eine einzige Kurve ausgewählt und somit die Lösung für den Grundzustand des Atoms eindeutig festgelegt.

Obwohl man gegen das Thomas-Fermi-Diracsche Modell keinen derartigen Einwand vorbringen kann, der die Existenzberechtigung des Modells in Frage stellt, bleibt die Unstetigkeit im Dichteverlauf immerhin ein Mangel, von dessen Beseitigung man eine weitere Verbesserung der Approximation des wellenmechanischen Dichteverlaufes durch den statistischen erwarten kann. Dieser Mangel wird in sehr konsequenter Weise durch die Weizsäcker'sche Inhomogenitätskorrektur behoben⁵⁾. Mit Berücksichtigung dieser Korrektur verschwindet die Unstetigkeit im Dichteverlauf und die Dichte läuft bis ins Unendliche aus und fällt mit wachsender Entfernung vom Kern — ganz analog zum wellenmechanischen Verhalten — exponentiell auf Null ab.

⁵⁾ Von March wurde ein Versuch unternommen für das Thomas-Fermi-Diracsche Modell unter Zugrundelegung des Variationsprinzips eine bis ins Unendliche auslaufende Lösung herzuleiten. Dieses von March hergeleitete Thomas-Fermi-Diracsche Atom ist jedoch instabil, da die schon weiter oben erwähnte Randbedingung, wonach der Druck des Elektronengases am Atomrand verschwinden muß, unberücksichtigt bleibt.

Da aber die ursprüngliche Weizsäckersche Korrektur, wie schon erwähnt wurde, zu merklich zu großen Energien führt, hat man diese zu modifizieren. Damit wollen wir uns im folgenden befassen.

3. Modifikation der Weizsäckerschen Korrektur

Im allgemeinen wird angenommen, daß sich die kinetische Energie des statistischen Atoms aus der kinetischen Fermischen Nullpunktsenergie des Elektronengases und der Weizsäckerschen Energiekorrektur additiv zusammensetzt. Wie jedoch in einer vorangehenden Arbeit des Verfassers⁶⁾ gezeigt wurde, begeht man bei einer einfachen Addition dieser beiden Energien einen Fehler, da ein Teil der kinetischen Energie in beiden Anteilen enthalten ist, also doppelt gezählt wird. Die so berechnete kinetische Energie des Atoms ist also zu groß, wodurch die Gesamtenergie des Atoms zu hoch wird, wie dies Sokolov tatsächlich gefunden hat⁷⁾.

Die Dichte der Fermischen kinetischen Energie U und der Weizsäckerschen Energie W kann man bekanntlich mit der Elektronendichte ϱ in folgender Form darstellen

$$U = \kappa_k \varrho^{1/2} \quad \text{und} \quad W = \kappa_w \frac{(\text{grad } \varrho)^2}{\varrho} \quad (1)$$

mit

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3 \pi^2)^{1/2} e^2 a_0 \quad \text{und} \quad \kappa_w = \frac{1}{8} e^2 a_0, \quad (2)$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet.

Die Fermische kinetische Energie ist im wesentlichen eine Folge des Pauli-Prinzips, nach welchem sich in einer Elementarzelle des Phasenraumes vom Volumen h^3 mit Berücksichtigung der Spinartung nur höchstens 2 Elektronen (genauer die Bildpunkte von 2 Elektronen) befinden können. Demzufolge können sich nicht alle Elektronen im Quantenzustand (Phasenraumzelle) mit der tiefsten Energie aufhalten, sondern die Elektronen werden ausgehend vom tiefsten Energiezustand sukzessive die Zustände mit höherer Energie besetzen und zwar immer so, daß in einem Quantenzustand nur höchstens 2 Elektronen untergebracht werden. Daß im extremen Fall von nur einem Elektron U nicht verschwindet, sondern endlich bleibt, ist eine Folge der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation, wonach dem Elektron in einem endlichen Volumen eine endliche Impulsbreite zukommt.

Die Fermische kinetische Energie setzt sich also aus dem durch das Pauli-Prinzip bedingten kinetischen Energieanteil und aus dem durch die endliche Impulsbreite bedingten kinetischen Energieanteil für freie Elektronen zusammen. Der einfacheren Ausdrucksweise halber wollen wir diesen letzteren Anteil kurz als kinetische Selbstenergie der Elektronen, bzw. in unserem Fall als kinetische Selbstenergie der freien Elektronen bezeichnen. Der durch das Pauli-Prinzip bedingte Anteil resultiert daraus, daß man in einem durch die Phasenraumzelle h^3 determinierten Quantenzustand nur höchstens 2 Teilchen unterbringen kann. Die kinetische Selbstenergie ist eine Folge der Quantisierung, sie entsteht also daraus, daß in der Quantenstatistik ein

⁶⁾ P. Gombás, Acta Phys. Hung. **3**, 105 (1953).

⁷⁾ N. Sokolov, l. c.

Quantenzustand durch eine Phasenraumzelle vom endlichen Volumen h^3 repräsentiert wird.

Der Fermische kinetische Energieanteil der Elektronen, also auch die kinetische Selbstenergie der Elektronen, zerfällt in einen radialen und in einen azimutalen Anteil. Im Fall freier Elektronen, in dem im Impulsraum keine Richtung ausgezeichnet ist, ergibt sich unmittelbar, daß der azimutale Anteil der mittleren kinetischen Fermischen Energie doppelt so groß ist wie der radiale Anteil⁸⁾.

Es läßt sich einfach zeigen⁹⁾, daß für den Fall einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung im Atom, die wir durchweg voraussetzen, der Weizsäckersche kinetische Energieanteil mit der radialen kinetischen Energie der Elektronen — in unserer Terminologie mit der radialen kinetischen Selbstenergie der Elektronen — identisch ist, falls man annimmt, daß sich diese alle im tiefsten Energiezustand befinden, d. h. falls man das Pauli-Prinzip fallen läßt.

Wenn man also, wie üblich, die kinetische Energie der Elektronen aus U und W additiv zusammensetzt, so zählt man die radiale kinetische Selbstenergie der Elektronen doppelt. Wir wollen nun diesen Fehler dadurch korrigieren, daß wir die kinetische Selbstenergie der freien Elektronen von $U + W$ in Abzug bringen.

Unsere erste Aufgabe besteht also in der Berechnung der kinetischen Selbstenergie der freien Elektronen. Wir wollen dies in der Weise durchführen, daß wir eine Gruppierung der Elektronen im Impulsraum nach der Energie vornehmen. Hierzu teilen wir die Impulskugel mit Kugelflächen in Kugelschalen gleicher Dicke p_n ein¹⁰⁾. Der Radius p_n der n -ten Kugelfläche ist also dann

$$p_n = n p_s \quad (3)$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots).$$

Diese Einteilung der Impulskugel in Kugelschalen kann man in gewissem Sinne als eine Weiterführung der von Fermi¹¹⁾ vorgenommenen Einteilung des Impulsraumes in Zylinderschalen zur Berechnung der Anzahl der s -, p -, d -, ... Elektronen im Atom betrachten, die zugleich einen Fingerzeig für die Wahl von p_s liefert. Bei Fermi wird der Impulsraum mit dem Ortsvektor r als Achse in coaxiale Zylinderschalen eingeteilt, deren Querschnitte Kreise

⁸⁾ Näheres hierüber ist in der Arbeit P. Gombás, Acta Phys. Hung. 5, 483, (1956) zu finden. In zwei vorangehenden Arbeiten [P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 105 u. 127, (1953)] wurde der radiale und azimutale Anteil der mittleren kinetischen Energie irrtümlich als gleich groß angenommen, worauf mich freundlicherweise Herr Kollege W. Macke aufmerksam machte. Die Feststellungen dieser Arbeiten werden hierdurch nur insofern beeinträchtigt, daß man den azimutalen Anteil der Fermischen kinetischen Energie durchweg mit dem Faktor $4/3$ und den radialen mit dem Faktor $2/3$ zu multiplizieren hat. Dies beeinflusst nur die numerischen Resultate der Arbeit P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953) und wird u. a. in der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Ansonsten bleibt in den genannten Arbeiten alles unverändert.

⁹⁾ P. Gombás, Statistische Theorie, S. 110.

¹⁰⁾ In der Arbeit P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953) wurde statt p_s die Bezeichnung p_0 gebraucht, die jedoch besonders im Abschnitt 5 der vorliegenden Arbeit zu Verwechslungen Anlaß geben könnte.

¹¹⁾ E. Fermi, Z. Physik 48, 73 (1928).

mit den Radien

$$p_l = l \frac{h}{2\pi r} \quad (4)$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots)$$

sind. Da die einzelnen Zylinderschalen, die die Elektronen mit vorgegebener Nebenquantenzahl enthalten, die gleiche Breite $\frac{h}{2\pi r}$ besitzen, ist es nahelegend dieselbe Breite auch für die Impulskugelschalen mit den Elektronen gleicher Energie vorauszusetzen, d. h.

$$p_s = \frac{h}{2\pi r} \quad (5)$$

zu setzen¹²⁾.

Wir haben zunächst das für die kinetische Energie der Elektronen maßgebende mittlere Impulsquadrat p_M^2 zu ermitteln. In erster Näherung können wir p_M^2 in einer vorgegebenen Impulsschale mit dem Quadrat des algebraischen Impulsmittelwertes in der betreffenden Schale gleichsetzen; wir setzen also für die $(n+1)$ -te Schale

$$p_M^2 = (p_n + \frac{1}{2} p_s)^2, \quad (6)$$

woraus sich

$$p_n^2 = (p_M - \frac{1}{2} p_s)^2 \quad (7)$$

ergibt.

Wenn die energetisch tiefsten n Impulsschalen vollbesetzt sind, so muß beim Einbau eines weiteren Elektrons dieses zufolge des Pauli-Prinzips eine Mindestenergie von der Größe $\frac{p_n^2}{2m}$ besitzen. Da das mittlere Impulsquadrat in der $(n+1)$ -ten Kugelschale p_M^2 beträgt, ist die kinetische Selbstenergie eines Elektrons in der $(n+1)$ -ten Impulsschale

$$u_s = \frac{p_M^2}{2m} - \frac{p_n^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(p_s p_M - \frac{1}{4} p_s^2 \right). \quad (8)$$

Um den weiter oben besprochenen durch die doppelte Zählung des radialen Anteils der kinetischen Selbstenergie begangenen Fehler zu beheben, hat man den radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie von der kinetischen Energie des Elektrons in Abzug zu bringen. Die kinetische Energie eines freien Elektrons $\frac{p^2}{2m}$, sowie die kinetische Selbstenergie eines freien Elektrons u_s , die einen Teil der ersteren bildet, zerfallen in einen azimutalen und radialen Anteil, deren Größenverhältnis im Mittel 2:1 beträgt. Man hat also für den azimutalen Anteil u_a und den radialen Anteil u_r der kinetischen Energie eines freien Elektrons, wenn man von u_r die radiale Selbstenergie noch in Abzug bringt

$$u_a = \frac{2}{3} \frac{p^2}{2m}, \quad (9)$$

$$u_r = \frac{1}{3} \frac{1}{2m} \left(p^2 - p_s p + \frac{1}{4} p_s^2 \right) = \frac{1}{3} \frac{1}{2m} \left(p - \frac{1}{2} p_s \right)^2, \quad (10)$$

wobei wir jetzt im Ausdruck von u_r den Index M von p_M wegzulassen haben. Für $p = \frac{1}{2} p_s$ verschwindet u_r und man hat für $p < \frac{1}{2} p_s$ $u_r \equiv 0$ zu setzen.

¹²⁾ Man vgl. hierzu die Arbeit Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953) des Verfassers, sowie besonders die Arbeit Acta Phys. Hung. 5, 503 (1956) des Verfassers, in denen die Gl. (3) und (5) näher begründet werden.

Die Korrektion des durch die doppelte Zählung der radialen kinetischen Selbstenergie begangenen Fehlers äußert sich also darin, daß im Ausdruck von u_r der Betrag des Impulses um $\frac{1}{2} p_s$ reduziert ist.

Die Dichte der azimuthalen und radialen Fermischen kinetischen Energie U_a bzw. U_r wird in der Weise berechnet, daß man u_a von $p = 0$ bis zum maximalen Impulsbetrag p_μ und u_r von $\frac{1}{2} p_s$ bis p_μ über die Impulskugel integriert. Mit Rücksicht darauf, daß zwischen p_μ und der Elektronendichte ϱ der Zusammenhang $p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} h \varrho^{1/2}$ besteht und $p_s = \frac{h}{2\pi r}$ ist, ergibt sich

$$U_a = \frac{4}{3} \kappa_0 \varrho^{1/2}, \quad (11)$$

$$U_r = \frac{2}{3} \left(\kappa_0 \varrho^{1/2} - \kappa_1 \varrho^{1/2} \frac{1}{r} + \kappa_2 \varrho \frac{1}{r^2} - \kappa_3 \frac{1}{r^3} \right), \quad (12)$$

wo die Konstanten $\kappa_0, \kappa_1, \kappa_2$ und κ_3 die folgenden Werte haben

$$\kappa_0 = \frac{1}{2} \kappa_k, \quad \kappa_1 = \frac{3}{16} (3\pi^2)^{1/2} e^2 a_0, \quad \kappa_2 = \frac{1}{16} e^2 a_0, \quad \kappa_3 = \frac{1}{3840\pi^2} e^2 a_0 \quad (13)$$

und κ_k durch (2) definiert ist. Für $p_\mu \leq \frac{1}{2} p_s$ ist $U_r \equiv 0$.

Die Fermische kinetische Energie des Atoms erhält man, wenn man U_a und U_r über den Raum integriert, wobei zu beachten ist, daß man die Integration von U_r nur auf solche Gebiete ausdehnen darf, für welche $p_\mu \geq \frac{1}{2} p_s$ ist. Man erhält also für den azimuthalen Anteil E_f^a und für den radialen Anteil E_f^r der Fermischen kinetischen Energie

$$E_f^a = \frac{4}{3} \kappa_0 \int \varrho^{1/2} dv, \quad (14)$$

$$E_f^r = \frac{2}{3} \int_{p_\mu \geq \frac{1}{2} p_s} \left(\kappa_0 \varrho^{1/2} - \kappa_1 \varrho^{1/2} \frac{1}{r} + \kappa_2 \varrho \frac{1}{r^2} - \kappa_3 \frac{1}{r^3} \right) dv, \quad (15)$$

wo dv das Volumenelement bezeichnet. Die Beschränkung des Integrationsgebietes durch die Bedingung $p_\mu \geq \frac{1}{2} p_s$ bedeutet, daß man die Integration auf eine Kugelschale vom inneren Radius r_i und äußeren Radius r_a auszu dehnen hat, wo r_i die kleinere und r_a die größere der beiden reellen positiven Wurzeln der Gleichung

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} h \varrho^{1/2} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi r} \quad (16)$$

ist.

Außer diesen Fermischen kinetischen Energieanteilen ziehen wir noch die Weizsäckersche Energie E_w , die aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern resultierende Energie E_p^k , die aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen resultierende Energie E_p^e und schließlich die Austauschenergie der Elektronen E_a in Betracht. Diese sind die folgenden

$$E_w = \kappa_w \int \frac{(\text{grad } \varrho)^2}{\varrho} dv = \kappa_w \int \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dr} \right)^2 dv, \quad (17)$$

$$E_p^k = - \int \frac{Ze^2}{r} \varrho dv, \quad (18)$$

$$E_p^e = \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' = - \frac{1}{2} \int V_s \varrho e dv, \quad (19)$$

$$E_a = - \kappa_a \int \varrho^{1/2} dv, \quad (20)$$

wo \mathbf{r} und \mathbf{r}' Ortsvektoren, Z die Ordnungszahl des Atoms, V_0 das von den Elektronen herrührende elektrostatische Potential bezeichnet und κ_a die Konstante

$$\kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} e^2 \quad (21)$$

ist¹³⁾.

Aus der Variation¹⁴⁾ der Gesamtenergie des Atoms hinsichtlich der Elektronendichte ϱ mit Berücksichtigung der Nebenbedingung, daß die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms

$$\int \varrho \, dv = N \quad (22)$$

konstant sei, ergibt sich zur Bestimmung der Elektronendichte die Gleichung

$$4 \kappa_w \Delta \psi - \frac{20}{9} \kappa_0 \psi^{7/3} - \frac{2}{3} f(\psi, r) + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{1/3} + (V - V_0) e \psi = 0, \quad (23)$$

wo $\psi = \varrho^{1/3}$ ist und V das Gesamtpotential des Atoms, weiterhin V_0 einen Lagrangeschen Multiplikator bezeichnet¹⁵⁾. Die Funktion $f(\psi, r)$, die aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultiert, hat folgende Bedeutung:

für $r_i \leq r \leq r_a$ ist

$$\frac{2}{3} f(\psi, r) = \psi \frac{\partial U_r}{\partial \varrho} = \frac{2}{3} \left(\frac{5}{3} \kappa_0 \psi^{7/3} - \frac{4}{3} \kappa_1 \psi^{1/3} \frac{1}{r} + \kappa_2 \psi \frac{1}{r^2} \right), \quad (24)$$

für $0 \leq r \leq r_i$ sowie für $r \geq r_a$ ist

$$f(\psi, r) \equiv 0. \quad (25)$$

Daß $f(\psi, r)$ in den Gebieten innerhalb r_i und außerhalb r_a identisch 0 ist, hängt damit zusammen, daß U_r für $p_\mu \geq \frac{1}{2} p_e$ identisch verschwindet. Die Funktion f und ihre Ableitung nach r sind bei den Grensradien r_i und r_a stetig.

Für das Potential

$$V = \frac{Ze}{r} - e \int \frac{\psi^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' \quad (26)$$

besteht die Poissonsche Gleichung

$$\Delta V = 4\pi e \psi^2. \quad (27)$$

In Verbindung mit (23) könnte man aus (27) für ψ als erweiterte Thomas-Fermische Gleichung eine Differentialgleichung vierter Ordnung herleiten, deren Lösung sich jedoch äußerst kompliziert gestalten würde. Es ist deshalb zweckmäßiger die Gl. (23) zugrunde zu legen, die mit (26) eine Integro-Differentialgleichung darstellt, in der der Lagrangesche Multiplikator V_0 aus der Bedingung (22) zu bestimmen ist.

Die Grundgleichung (23) ist mit den Bedingungen zu lösen, daß ψ im ganzen Raum stetig und eindeutig sei und daß das auf den ganzen Raum erstreckte

¹³⁾ Man vgl. hierzu P. Gombás, Statistische Theorie.

¹⁴⁾ Bezüglich ähnlicher Variationsprobleme vgl. man z. B. P. Gombás, Statistische Theorie.

¹⁵⁾ Der Faktor $2/3$ vor $f(\psi, r)$ wurde rein formal aus dem Grunde herausgehoben, um mit den Bezeichnungen der Arbeit P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953) im Einklang zu bleiben.

Integral von ψ^2 existiere, woraus folgt, daß ψ im Unendlichen verschwinden muß. Durch diese Bedingungen ist die Lösung bei vorgegebener Ordnungszahl und Elektronenzahl eindeutig festgelegt.

4. Verteilung der Elektronendichte im Atom

Aus der Grundgleichung (23) läßt sich das Verhalten von $\psi = \rho^{1/2}$ bei $r = 0$ und für sehr große r einfach feststellen, worauf wir in einer etwa zur gleichen Zeit erscheinenden Arbeit¹⁶⁾ ausführlich zu sprechen kommen; hier seien nur kurz die Resultate erwähnt. Es ergibt sich, daß ρ im Gegensatz zu den früheren statistischen Atommodellen bei $r = 0$ endlich bleibt, also dasselbe Verhalten zeigt wie die wellenmechanische Dichteverteilung, was als eine

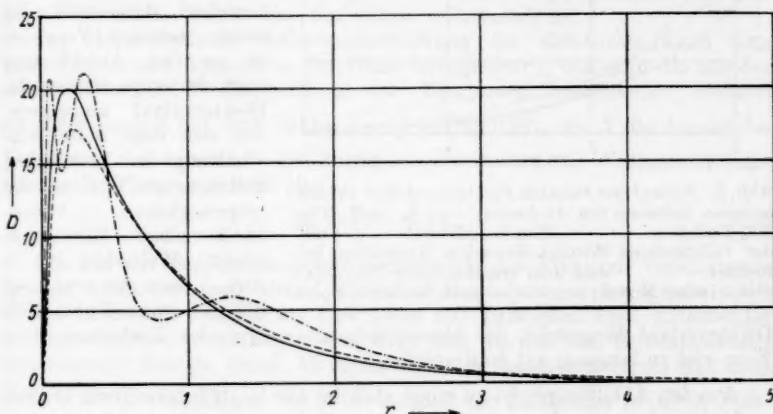


Abb. 2. Verlauf der radialen Elektronendichten für das Ar-Atom; r in a_0 - und D in $1/a_0$ -Einheiten. — hier berechnet; --- mit der vollständigen Weizsäckersehe Korrektur berechnet; - · - · - nach Hartree-Fock

wesentliche Verbesserung der statistischen Dichteverteilung anzusehen ist. Das Verhalten von ρ für sehr große r -Werte läßt sich aus der asymptotischen Gleichung ermitteln. Aus dieser folgt, daß ρ für sehr große r -Werte mit wachsendem r wie e^{-r}/r^2 auf 0 abfällt, sich also auch hier ähnlich zum wellenmechanischen Dichteverlauf verhält. Ein Unterschied besteht nur darin, daß beim statistischen Atom der exponentielle Anteil mit $1/r^2$ während im Falle der wellenmechanischen Dichte der exponentielle Anteil mit einer positiven Potenz von r multipliziert ist. Da für sehr große r in beiden Fällen der exponentielle Teil ausschlaggebend ist, ergibt sich, daß die kinetische Energiekorrektur auch für große r -Werte zu einer wesentlichen Verbesserung des Dichteverlaufes führt.

Die Diskontinuität im Dichteverlauf des Thomas-Fermi-Diracschen Modells wird hier automatisch ausgeschaltet, da bei einer solchen die Weizsäckersehe Energie, zufolge des Gradienten von ρ im Zähler des Integranden

¹⁶⁾ Man vgl. hierzu P. Gombás, Acta Phys. Hung. 5, 483 (1956).

[man vgl. (17)], unendlich wird, das zu einer unendlich großen kinetischen Energie des Atoms führen würde. Die Thomas-Fermi-Diracsche diskontinuierliche Lösung kann also hier nicht in Frage kommen. Durch die kinetische Energiekorrektur wird also der Mangel des Thomas-Fermi-Diracschen Modells ohne jede Zusatzhypothese behoben.

Wir haben die Gl. (23) für die neutralen Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X auf numerischem Wege gelöst¹⁷⁾. Der Verlauf der radialen Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \rho$ ist für Ar in Abb. 2 und in den vom Kern weit entfernten Gebieten vergrößert in Abb. 3

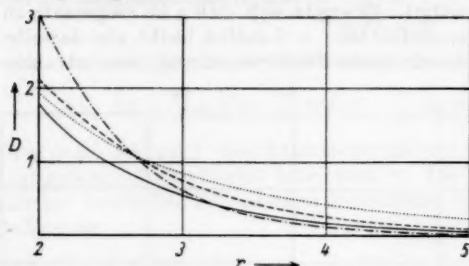


Abb. 3. Verlauf der radialen Elektronendichte in den äußeren Gebieten des Ar-Atoms; r in a_0 - und D in $1/a_0$ -Einheiten. — hier berechnet; — — — mit der vollständigen Weizsäckerschen Korrektur berechnet; nach dem ursprünglichen Thomas-Fermischen Modell; — · — · — nach Hartree-Fock

Dichteverlauf dargestellt, der bekanntlich mit wachsender Entfernung vom Kern viel zu langsam auf Null abfällt.

Aus den Abbildungen ist zu sehen, daß der aus Gl. (23) berechnete Dichteverlauf in den vom Kern weit entfernten Gebieten des Atoms den wellenmechanischen Hartree-Fockschen gut approximiert. Im Inneren des Atoms gibt der statistische Dichteverlauf einen recht guten Mittelwert des Hartree-Fockschen. Die mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur berechnete Dichte verläuft im Inneren des Atoms etwas zu tief und dementsprechend in den äußeren Gebieten des Atoms zu hoch. Die Ausschaltung der kinetischen Selbstenergie führt also nicht nur — wie wir sehen werden — für die Energie des Atoms, sondern auch für die Verteilung der Elektronendichte zu einer Verbesserung.

5. Energie des Atoms

Wenn man auf Grund der im Abschnitt 3 begründeten Korrektur die Energie der Atome berechnet, so ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Erfahrung; der Fehler von etwa 20 %, der sich ergibt, wenn man die ursprüngliche Weizsäckersche Korrektur der Energieberechnung zugrunde legt, verringert sich mit der hier durchgeführten Korrektur auf etwa die Hälfte und zwar ist die Energie noch immer zu hoch.

¹⁷⁾ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 5, 483 (1956).

¹⁸⁾ D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 450 (1938).

Die Berechnung der Energie der Atome wurde folgendermaßen durchgeführt. Um die Berechnungen auch auf leichte und ganz leichte Atome ausdehnen zu können, haben wir einige weitere Korrekturen eingeführt, die für schwere und mittelschwere Atome belanglos sind, jedoch um so mehr ins Gewicht fallen, je kleiner Z wird und bewirken, daß die Resultate für $Z = 1$ und 2 in die wellenmechanischen Resultate übergehen¹⁹⁾.

Wir kommen zunächst auf die aus der elektrostatischen Selbstwechselwirkung sowie aus der Selbstaustauschwechselwirkung der Elektronen resultierende Energien zu sprechen, die im Energieausdruck des Atoms mitgerechnet sind und für leichte Atome zu einem merklichen Fehler führen. In der wellenmechanischen Hartree-Fock'schen Näherung kompensieren sich die aus diesen beiden Wechselwirkungen resultierende Fehler vollständig²⁰⁾, beim statistischen Atommodell besteht jedoch nur eine teilweise Kompensation, so daß für leichte Atome eine Korrektur erforderlich ist.

Die elektrostatische Selbstwechselwirkung der Elektronen kann man nach Fermi und Amaldi in der Weise korrigieren²¹⁾, daß man die aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen resultierende elektrostatische Energie mit dem Faktor $1 - \frac{1}{N}$ multipliziert, wo N die Anzahl der Elektronen des Atoms ist. Die korrigierte elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen wird also

$$E_p^{e'} = \left(1 - \frac{1}{N}\right) E_p^e. \quad (28)$$

Die aus der Selbstaustauschwechselwirkung des Elektrons resultierende Energie kann man auf Grund ähnlicher Betrachtungen korrigieren. Mit Rücksicht darauf, daß nur die Elektronen mit parallelem Spin miteinander in Austauschwechselwirkung treten, kann man die aus dem Selbstaustausch resultierende Energie durch Multiplikation der Austauschenergie mit dem Faktor $1 - \frac{\sigma}{N}$ ausschalten, wo σ die Anzahl der Elektronen in der K -Elektronenschale der Atome im Grundzustand bezeichnet. Es ist also für Wasserstoff $\sigma = 1$ und für alle übrigen Atome $\sigma = 2$. Der Ausdruck für die korrigierte Austauschenergie lautet somit

$$E_a' = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_a. \quad (29)$$

E_a' verschwindet also für das Wasserstoffatom und für das Heliumatom, wie dies auch sein soll.

An der Fermischen kinetischen Energie haben wir eine ähnliche Korrektur anzubringen. Diese Energie sollte nämlich für die beiden Elektronen der K -Elektronenschale verschwinden, da für diese Elektronen die kinetische Energie allein durch den Weizsäckerschen Energieanteil dargestellt wird. Dementsprechend sollte man in der statistischen Betrachtungsweise die Fermische kinetische Energie der Elektronen in der energetisch tiefsten

¹⁹⁾ Den Einfluß dieser Korrekturen auf die Dichteverteilung haben wir einstweilen unberücksichtigt gelassen, da dieser dort nur für ganz leichte Atome von Bedeutung ist.

²⁰⁾ Man vgl. hierzu z. B. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, S. 87, Birkhäuser, Basel 1950.

²¹⁾ E. Fermi u. E. Amaldi, Mem. Accad. Italia 6, 117 (1934); man vgl. weiterhin P. Gombás, Statistische Theorie, S. 65.

Impulsraumzelle, d. h. etwa in der Impulskugel vom Radius p_a , nicht mitzählen. Die Korrektur von E_f^a und E_f^r läßt sich auf diesen Grundlagen in einer etwas umständlichen Form tatsächlich berechnen und führt zu sehr befriedigenden Resultaten²²⁾. Man kann jedoch die Korrektur auch auf eine andere sehr einfache Weise durchführen, die sich zwar nicht so gut begründen läßt, jedoch praktisch zum selben Resultat führt wie die eben erwähnte und außerdem den Vorteil hat, daß mit dieser Korrektur für $N = 1$ und $N = 2$ der statistische Energieausdruck in den wellenmechanischen übergeht. Diese Form der Korrektur beruht einfach darauf, daß man in grober Näherung für die Fermische kinetische Energie eines Elektrons in der tiefsten Impulszelle den Mittelwert der Fermischen kinetischen Energie, d. h. $(E_f^a + E_f^r)/N$ setzt und diese mittlere Energie für die Elektronen der K -Elektronenschale — deren Anzahl σ beträgt — in Abzug bringt. Man führt also statt E_f^a und E_f^r die entsprechenden korrigierten Energieausdrücke

$$E_f^{a'} = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_f^a \quad \text{und} \quad E_f^{r'} = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_f^r \quad (30)$$

ein.

Mit all diesen Korrekturen haben wir also für das Atom den folgenden Energieausdruck

$$E' = E_f^{a'} + E_f^{r'} + E_w + E_p^k + E_p^{e'} + E_a'. \quad (31)$$

Die Energie der Atome kann man aus diesem Energieausdruck mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens einfach bestimmen, indem man für die Elektronendichte ϱ einen Variationsansatz einsetzt, E' als Funktion der Variationsparameter berechnet und die Variationsparameter aus der Minimumsforderung von E' bestimmt. Bei einer entsprechenden Wahl des Ansatzes für ϱ erhält man für E' schon in der ersten Näherung praktisch den exakten Wert²³⁾.

Gemäß dem im Abschnitt 3 erwähnten Resultat, daß ϱ bei $r = 0$ konstant ist und für große r -Werte exponentiell gegen Null geht, machen wir für ϱ in erster Näherung den Ansatz

$$\varrho = \frac{N}{A} e^{-x}, \quad (32)$$

wo A eine Normierungskonstante bezeichnet und die Variable x mit r folgendermaßen zusammenhängt

$$r = \frac{1}{\lambda} x^n. \quad (33)$$

Die Konstanten λ und n betrachten wir als Variationsparameter, die aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt werden. Wie sich zeigen läßt, hängt die Energie des Atoms sehr empfindlich von den Parametern λ und n ab und man erhält mit diesem Ansatz für die Energie — nicht aber für die Elektronendichte — schon eine sehr gute Näherung.

Die Rechnungen gestalten sich einfach²⁴⁾ und führen zu den in der Tabelle 1 angegebenen Resultaten, wobei zu bemerken ist, daß bei der

²²⁾ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953).

²³⁾ Für die Elektronendichte gibt die erste Näherung im allgemeinen eine weniger gute Approximation, da sich die Vergleichsfunktionen bekanntlich viel langsamer der exakten Lösung anpassen als das zu variierende Energieintegral sich dem exakten Wert nähert.

²⁴⁾ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127 (1953).

Variation von n nur solche Werte zugelassen wurden, für die $3n - 1$ ganz- oder halbzahlig ist²⁵⁾; dies bedeutet für die Energie eine Ungenauigkeit von nur höchstens 1 bis 2 Promillen, ist also unwesentlich.

Tabelle 1

Werte der Variationsparameter sowie Werte der berechneten Energien und der empirischen Energien. λ in $1/a_0$ -Einheiten, die Energien in e^2/a_0 -Einheiten

	Z	λ	n	$-E'$	$-\Delta E'_r$	$-E_s$	$-E'_{\text{emp}}$
H	1	1	6/6	0,5	—	0,5	0,5
He	2	4,6965	7/6	2,859	—	2,859	2,904
Be	4	8,3866	8/6	13,83	0,95	14,78	14,68
C	6	20,833	10/6	35,27	2,89	38,16	37,86
O	8	23,302	10/6	68,93	5,66	74,59	75,07
Ne	10	58,296	12/6	117,0	9,9	126,9	129,5
Na	11	60,669	12/6	146,7	12,3	159,0	162,0
Ar	18	180,18	14/6	475,5	37,7	513,2	525,4
Fe	26	532,97	16/6	1149	87	1236	1249
Kr	36	1615,8	18/6	2618	183	2701	2704
X	54	1925,5	18/6	6708	420	7129	7079
Hg	80	6226,6	20/6	17310	1000	18310	18680
U	92	6596,5	20/6	24220	1320	25540	25520

Außer dem berechneten Wert von E' ist in der Tabelle 1 auch — sofern dieser bekannt ist — der empirische Wert der Gesamtenergie des Atoms angeführt²⁶⁾. Für leichte Atome sind die empirischen Werte der Gesamtenergie aus den Spektren entnommen, bei den Atomen mit höherer Ordnungszahl wurden zu den empirischen Daten noch die mit Hilfe wellenmechanischer Verfahren erhaltenen Resultate von Hylleraas²⁷⁾, von Fock und Petrashen²⁸⁾, von Morse, Young und Haurwitz²⁹⁾, sowie bei Hg von D. R. Hartree und W. Hartree³⁰⁾ zugezogen; bei den Atomen Ar, Fe, Kr, X und U wurde eine halbempirische Formel von Slater³¹⁾ herangezogen.

Wie ein Vergleich der berechneten Energien mit den empirischen zeigt, liegen die berechneten Energien um rund 5–10 % höher als die empirischen. Zur Orientierung haben wir für einige Atome die Energie auch mit der vollständigen Weizsäckerschen Korrektur, d. h. ohne der hier durchgeführten kinetischen Energiekorrektur mit dem Ansatz (32) berechnet; es ergibt sich so für die Atome C, Kr und Hg bzw. die Energie $E'' = -31,23 e^2/a_0$, $E' = -2190 e^2/a_0$ und $E' = -15180 e^2/a_0$. Diese Energien liegen um rund 20 % zu hoch, wie dies aus einem Vergleich dieser Energiewerte mit denen der in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebenen Werte zu sehen ist. Die hier durchgeführte Korrektur führt also für die Energie der Atome zu einer bedeutenden Verbesserung.

²⁵⁾ Dies erwies sich als notwendig, da eines der in die Rechnungen eingehenden Integrale nur für ganz- und halbzahlige Werte von $3n - 1$ tabelliert vorlag.

²⁶⁾ Auf die Daten in der sechsten und siebenten Spalte der Tabelle 1 kommen wir weiter unten zu sprechen.

²⁷⁾ E. A. Hylleraas, Z. Physik **65**, 209 (1930).

²⁸⁾ V. Fock u. M. J. Petrashen, Phys. d. Sowjetunion **6**, 368 (1934).

²⁹⁾ P. M. Morse, L. A. Young u. E. S. Haurwitz, Physic. Rev. **48**, 948 (1935).

³⁰⁾ D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 210 (1935).

³¹⁾ J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 (1930).

Die Resultate lassen sich noch weiter verbessern, wenn man folgendes in Betracht zieht. Im Ausdruck von E_f' bzw. E_f' geht das mittlere Impulsquadrat p_M^2 der Elektronen in einer Kugelschale ein; man vgl. hierzu Abschnitt 3, insbesondere Ausdruck (6). Wie aus diesem Ausdruck ersichtlich ist, wurde das mittlere Impulsquadrat p_M^2 in einer Impulskugelschale mit dem Quadrat des mittleren Impulses gleichgesetzt. Genauer hat man p_M^2 für die $(n+1)$ -te Kugelschale folgendermaßen zu definieren.

$$p_M^2 = \frac{1}{\Omega_{n+1}} \int_{p_n}^{p_n+p_s} p^2 \cdot 4\pi p^2 dp, \quad (34)$$

wo $\Omega_{n+1} = \frac{4\pi}{3} [(p_n + p_s)^3 - p_n^3]$ das Volumen der $(n+1)$ -ten Kugelschale darstellt. Aus (34) folgt nach einfacher Rechnung

$$p_M^2 = p_n^2 + p_n p_s + \frac{2}{3} p_s^2 - \frac{1}{15} \cdot \frac{p_s^5}{3 p_n^2 p_s + 3 p_n p_s^2 + p_s^3}. \quad (35)$$

Das letzte Glied auf der rechten Seite ist auch für die kleinsten Werte von p_n neben den übrigen sehr klein und kann ohne weiteres vernachlässigt werden. Man hat also

$$p_M^2 = p_n^2 + p_n p_s + \frac{2}{3} p_s^2. \quad (36)$$

Hieraus ergibt sich

$$p_n^2 = p_M^2 - \frac{5}{12} p_s^2 - p_s \left(p_M^2 - \frac{5}{12} p_s^2 \right)^{1/2} + \frac{1}{4} p_s^2 \quad (37)$$

und bei Vernachlässigung von Gliedern, die zu p_s^3 proportional sind

$$p_n^2 = p_M^2 - p_s p_M - \frac{1}{6} p_s^2 = \left(p_M - \frac{1}{2} p_s \right)^2 - \frac{5}{12} p_s^2. \quad (38)$$

Ein Vergleich mit dem Ausdruck (7) zeigt, daß sich der Ausdruck (38) von (7) durch das von zweiter Ordnung kleine Glied $-\frac{5}{12} p_s^2$ unterscheidet. Statt die Rechnungen mit (37) bzw. (38) von neuem durchzuführen, kann man das Glied $-\frac{5}{12} p_s^2$ als kleine Störung betrachten und dieses Glied auf Grund einer Störungsrechnung in Betracht ziehen, indem man die Energie, die diesem Glied entspricht, mit der weiter oben festgestellten Dichteverteilung ϱ berechnet und zur Energie des Atoms hinzufügt.

Die Berechnung der aus diesem Störungsglied resultierenden Energie gestaltet sich folgendermaßen. Das Störungsglied wirkt sich auf den radialen Teil der Fermischen kinetischen Energie aus und bewirkt dort — abgesehen von einem von höherer Ordnung kleinem Glied — die folgende Änderung der radialen Fermischen kinetischen Energiedichte

$$\Delta U_r = -\kappa_4 \varrho \frac{1}{r^2}, \quad (39)$$

wo κ_4 die Konstante

$$\kappa_4 = \frac{5}{72} e^2 a_0 \quad (40)$$

bezeichnet. Durch eine Integration von ΔU_r über den Raum erhält man den aus der Störung resultierenden Beitrag ΔE_r zur Gesamtenergie des Atoms.

Wenn man diesen Energiebeitrag aus denselben Gründen, die weiter oben im Zusammenhang mit der Fermischen Energie erörtert wurden, mit dem Faktor $(1 - \frac{\sigma}{N})$ multipliziert, so hat man als Korrektionsenergie

$$\Delta E_r' = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) \kappa_4 \int_{r_i}^{r_a} \varrho \frac{1}{r^2} 4\pi r^2 dr, \quad (41)$$

wo r_i und r_a die auf Seite 7 definierten Radien bezeichnen. Die Berechnung dieser Energie läßt sich mit dem Ansatz (32) einfach durchführen³²⁾; die Resultate sind für mehrere Atome in der Tabelle 1 angegeben.

Weiterhin ist in der Tabelle 1 auch die Gesamtenergie

$$E_g = E' + \Delta E_r' \quad (42)$$

für mehrere Atome angeführt. Wie aus einem Vergleich mit den ebenfalls in der Tabelle 1 angegebenen empirischen, halbempirischen und wellenmechanischen Werten zu sehen ist, stimmt E_g mit diesen ausgezeichnet überein; die maximale Abweichung ist kleiner als 2,5 %.

6. Analogie zwischen der statistischen Grundgleichung (23) und der Schrödinger-Gleichung

Abschließend sei noch auf eine Analogie zwischen der erweiterten statistischen Grundgleichung und der Schrödingerschen Gleichung hingewiesen. Die statistische Grundgleichung (23) kann man in der Form schreiben

$$4\kappa_w \Delta\psi + (\varepsilon + \Phi)e\psi = 0, \quad (43)$$

wo wir die Bezeichnungen

$$\varepsilon = -V_0e \quad (44)$$

und

$$\Phi = V - \frac{20}{9} \frac{\kappa_0}{e} \psi^{1/2} - \frac{2}{3} \frac{1}{\psi e} f(\psi, r) + \frac{4}{3} \frac{\kappa_a}{e} \psi^{1/2} \quad (45)$$

einführen.

Die Gl. (43) ist die Schrödinger-Gleichung eines Elektrons, das sich im modifizierten Potentialfeld Φ befindet. Dieses enthält außer dem elektrostatischen Potential V noch das aus dem Pauli-Prinzip resultierende und in mehreren vorangehenden Arbeiten³³⁾ hergeleitete und diskutierte Zusatzpotential F_i in einer etwas abgeänderten Form und das aus der Austauschwechselwirkung resultierende Potential $\frac{4}{3} \frac{\kappa_a}{e} \psi^{1/2}$. Die Änderung im Zusatzpotential gegenüber F_i ist eine Folge dessen, daß hier vom ursprünglichen Zusatzpotential F_i der der kinetischen Selbstenergie des Elektrons entsprechende Anteil in Abzug gebracht wurde, da dieser schon in dem — mit dem Weizsäckerschen identischen — Schrödingerschen kinetischen Energieanteil $4\kappa_i \Delta\psi/\psi$ enthalten ist. Aus der Gestalt des aus dem Pauli-Prinzip resultierenden Zusatzpotentials ist zu sehen, daß sich dieses auf ein Elektron mit der höchstmöglichen Energie bezieht, was außerdem auch für das in Φ

³²⁾ Das Integral in (41) ist — abgesehen von einem numerischen Faktor — dasselbe wie das über das dritte Glied des Integranden in (15) erstreckte Integral.

³³⁾ P. Gombás, Z. Physik 118, 164 (1941); Acta Phys. Hung. 1, 285 (1952); Statistische Theorie, S. 150.

nur korrektiv eingehende Austauschglied zutrifft. Die Schrödinger-Gleichung (43) bezieht sich also auf ein Elektron mit der höchstmöglichen Energie ε im Atom.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (43) hat mit den für Atomprobleme üblichen Grenzbedingungen zu geschehen. Da im vorliegenden Fall das Potential Φ von der zu bestimmenden Funktion ψ abhängt, könnte die Lösung mit Hilfe eines zur Methode des „self-consistent field“ analogen sukzessiven Näherungsverfahrens bestimmt werden. Hierbei ist zu beachten, daß $\psi = \varrho^{1/2}$ der Normierungsbedingung (22) zu genügen hat, die zugleich zur Bestimmung von ε dient.

Das Grundproblem der statistischen Theorie des Atoms zeigt also bei Zugrundelegung des modifizierten Potentials eine weitgehende Analogie mit der Wellenmechanik. Es ist auf den ersten Blick hin überraschend, daß die mittlere Elektronendichte im Atom $\psi^2 = \varrho$ aus derjenigen Schrödinger-Gleichung bestimmt wird, die sich auf das Elektron mit der höchstmöglichen Energie bezieht. Dies ist jedoch nur eine Folge dessen, daß man bei der statistischen Behandlung des Atoms jedem Elektron dieselbe Eigenfunktion und zwar $\psi = \varrho^{1/2}/N^{1/2}$ zuordnet und die Schrödinger-Gleichung am einfachsten für das Elektron mit der höchstmöglichen Energie angegeben werden kann.

Es ergibt sich weiterhin ein interessanter Einblick in den Näherungscharakter der statistischen Methode. Aus der Gl. (43) kann man die Grundgleichung des Thomas-Fermi-Dirac-Modells folgendermaßen gewinnen. Man ersetzt in (43) das dem Schrödingerschen kinetischen Energieanteil entsprechende Glied $-4\kappa_1 \Delta\psi/\psi$ durch den Anteil der Fermischen kinetischen Selbstenergie in Φe , indem man in Φ statt $f(\psi, r)/(\psi e)$ das Glied $\frac{5}{3} \frac{\kappa_0}{e} \psi^{5/2}$ setzt. Aus der Gl. (43) wird dann die Gleichung

$$\frac{10}{3} \kappa_0 \psi^{5/2} - \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{3/2} - V e = \varepsilon, \quad (46)$$

die mit der Thomas-Fermi-Diracschen Grundgleichung identisch ist und bei Vernachlässigung des Austauschgliedes in die Thomas-Fermische Grundgleichung übergeht. Die statistische Näherung besteht also darin, daß man die Differentialgleichung (43) durch die Gl. (46) ersetzt. Durch diese grobe Näherung ergeben sich dann die Mängel des statistischen Modells, insbesondere die Diskontinuität im Verlauf der Elektronendichte des Thomas-Fermi-Diracschen Modells.

Die numerischen Rechnungen wurden von Fr. O. Kunvári, Fr. E. Mágori, Frau Dr. J. Pozsonyi und Fr. J. Vaczó durchgeführt, wofür ich ihnen auch hier meinen Dank aussprechen möchte.

Budapest, Physikalisches Institut der Universität für Technische Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1955.

Über den Druck in Xenon-Hochdruckentladungsgefäßen

Von Ernst Palm

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Auf Grund von Messungen an elektrodenstabilisierten Xenon-Hochdruckentladungen mit Fülldrücken von 5 bis 25 at und Leistungsaufnahmen bis 400 Watt ist der Druck in den Gefäßen vornehmlich von der Wandbelastung abhängig, wobei Wärmeleitzahl des Gefäßmaterials und Wandstärke als Korrekturen eingeführt sind. Es ergibt sich empirisch:

$$p = p_0 \left[1 + 0,76 \left(\frac{L/O_r}{W/\text{cm}^2} \right)^{0,38} \right].$$

Messung und Auswertungsverfahren werden beschrieben.

Einführung

Zündet man eine elektrische Hochdruckentladung, so stellt sich nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand ein, bei dem im Entladungsgefäß ein Druck herrscht, der bei „abgeschmolzenen“ Gefäßen von der eingefüllten Gas- oder Dampfmenge und von der örtlichen Temperaturverteilung abhängt. Da es in keinem Falle möglich ist, die Temperaturverteilung $T(x, y, z)$ analytisch exakt zu formulieren, gelingt es nicht, den Druck in einer solchen Entladung in einfacher Weise aus äußeren Entladungsparametern zu berechnen. Diese Schwierigkeit besteht sowohl bei Quecksilberdampf- als auch bei Edelgasentladungen.

Was in allgemeiner Weise nicht möglich ist, läßt sich bei speziellen Entladungen aus Messungen erschließen. Bei wandstabilisierten (Langbogen-) Entladungen etwa läßt sich die Temperaturverteilung aus der gemessenen Strahldichteverteilung und aus Annahmen über die Wärmeleitfähigkeit des Gases oder Dampfes und aus der ebenfalls der Messung zugänglichen Wandtemperatur bestimmen; Toträume des Entladungsgefäßes lassen sich durch Korrekturfaktoren berücksichtigen. Solche Berechnungen und Messungen¹⁾ erfordern einen großen Aufwand und sind deshalb nur in verhältnismäßig wenigen Einzelfällen (z. B. für das UV-Standard) durchgeführt worden. Aus diesen Messungen schloß man auf ähnliches Verhalten bei anderen Entladungen, an denen keine Messungen vorgenommen werden könnten. So ergibt sich die eigenartige Tatsache, daß bei einer ganzen Anzahl technisch verwendeter Langbogenentladungen der wirkliche Betriebsdruck zwar geschätzt

¹⁾ W. Elenbaas, The high pressure mercury vapour discharge. Amsterdam 1951.

wird, aber doch im Grunde genommen unbekannt und deshalb meist gar nicht angegeben ist, obwohl die Strahlungs- und die elektrischen Daten auf das genaueste bekannt sind. Bei Borchert²⁾ finden wir die Angabe, daß bei Edelgaslampen der Druck im kalten Zustand etwa die Hälfte des Betriebsdrucks beträgt.

Unter vereinfachten Voraussetzungen (parabolischer Temperaturverlauf) gibt Elenbaas³⁾ für Langbogenentladungen in Edelgasen als Formel für den Druck p an:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T_{\max} - T_W}{T_0 \cdot \ln(T_{\max}/T_W)} \quad (1)$$

- p_0 = Druck bei Zimmertemperatur (Fülldruck),
 T_{\max} = Achsentemperatur,
 T_W = Temperatur an der Gefäßwand,
 T_0 = Zimmertemperatur.

Setzt man hier

$$T_{\max} - T_W \approx T_{\max}; \quad T_0 = 300^\circ \text{ K}; \quad T_{\max}/T_W \approx 10,$$

so erhält man

$$\frac{p}{p_0} \approx \frac{T_{\max}}{300 \cdot \ln 10} \approx \frac{T_{\max}}{700^\circ \text{ K}}. \quad (2)$$

Elenbaas führt sogar noch eine weitere Vereinfachung ein. Er denkt sich den wirklichen unhomogenen Bogen durch einen homogenen Bogen mit der effektiven Temperatur T ersetzt, für die eine Abschätzung möglich ist. Mit dieser effektiven Temperatur wird dann:

$$\frac{p}{p_0} \approx \frac{T}{500^\circ \text{ K}}. \quad (3)$$

Formel (1) ist zur Berechnung des Druckes gut geeignet, vorausgesetzt, daß die Temperaturen genau genug bekannt sind. Sie erfüllt insbesondere die stets zu stellende Forderung, daß in den Grenzfällen

- a) $T_{\max} = T_0$ (Entladung gelöscht),
 b) $T_W = T_{\max} \pm T_0$ (homogene Entladung),
 c) $T_{\max} \rightarrow \infty$

richtige Ergebnisse herauskommen, wie man leicht nachrechnet. Bei den Formeln (2) und (3) ist diese Forderung nicht erfüllt. Eine allgemeine Anwendung von Formel (1) ist jedoch nicht möglich, da die Temperaturen nicht in ihrer Abhängigkeit von der Lampenleistungsaufnahme explizit bekannt sind.

Bei Kurzbogenentladungen sind die Schwierigkeiten bei weitem größer. Diese Bögen sind nicht zylindersymmetrisch, und die Berechnung der Temperaturverteilung im Bogen ist nicht über zwei, sondern über drei Dimensionen zu erstrecken. Der Einfluß des nicht vom Bogen erfüllten Volumens und der Elektroden auf die Temperaturverteilung entzieht sich überhaupt der Berechnung. Gerade dieser letztere Punkt ist von Bedeutung; denn es wird gezeigt werden, daß bei diesen Entladungen der Druck nicht so sehr von der Bogen-temperatur, sondern von der Temperatur des plasmafreien Raumes abhängt.

²⁾ R. Borchert, Bild und Ton, Heft 9 u. 10 (1953).

³⁾ W. Elenbaas, Philips Res. Rep. 4, 221 (1949).

Die Druckbestimmung in diesen Lampen beruht bisher meist auf Analogieuntersuchungen, indem Druck und Entladungseigenschaften in nicht abgeschmolzenen, mit einem Manometer verbundenen Lampen gemessen wurden⁴⁻⁶⁾ und dann aus den Entladungseigenschaften abgeschmolzener Lampen der Betriebsdruck abgeschätzt werden konnte. Dabei begnügte man sich in der Regel mit der Annahme eines plausiblen Faktors (meist etwa 3), mit dem (z. B. bei Xenonhochdrucklampen) der Fülldruck p_0 zu multiplizieren war. Bei Larché⁷⁾ ist dieser Faktor unabhängig von der Leistungsaufnahme der Entladung. Empirisch konnte dort der Druck aus Messungen der Lichtstärke in Abhängigkeit von der Stromstärke bestimmt werden, da die Beziehung besteht:

$$B \sim I^{2-0.016 p} \quad (4)$$

B = Lichtstärke, I = Stromstärke.

Die Stromstärke wurde dabei in Einzelfällen zwischen 10 und 100 Ampere verändert; es ist aber sicherlich nicht richtig, daß der Druck bei dieser so unterschiedlichen Belastung konstant geblieben ist.

Von den Versuchen, Temperatur und Dichte an irgendeiner Stelle der Entladung unabhängig voneinander zu bestimmen, um auf diese Weise den Druck berechnen zu können, soll hier nicht weiter berichtet werden, da diese Bemühungen gleichfalls immer nur speziellen einzelnen Entladungen gegolten haben und Verallgemeinerungen nicht zuließen.

Theoretischer Teil

Bei den folgenden Rechnungen bedeuten

- V = Volumen des Entladungsgefäßes,
- M = Masse der Füllung (Edelgas oder Quecksilber),
- m = Molmasse,
- R = $8,313 \cdot 10^7$ erg/grad (Gaskonstante),
- p_0 = Fülldruck bei Gasen.

Bei kondensierbaren Dämpfen ist p_0 zu ersetzen durch $\frac{M}{V} \cdot \frac{R}{m} \cdot T_0$,

T_0 = Zimmertemperatur.

Es genügt, $T_0 = 300^\circ \text{K}$ zu setzen.

Es soll angenommen werden, daß im gas- bzw. dampfförmigen Zustand die Zustandsgleichung für ideale Gase gelten möge. Der aus einer solchen Annahme resultierende Fehler ist, wie hier vorweg bemerkt werden soll, sicher bei weitem kleiner als die Ungenauigkeit, mit der unsere Ergebnisse ohnehin belastet sein werden. Für ein Volumenelement $d\tau$ gilt demnach

$$p = \frac{dM}{d\tau} \cdot \frac{R}{m} \cdot T$$

und daraus

$$\int_{(V)} dM = M = p \cdot \frac{m}{R} \cdot \int_{(V)} \frac{1}{T} d\tau,$$

⁴⁾ P. Schulz, Reichsb. für Physik 1, 147 (1944).

⁵⁾ P. Gerthsen u. P. Schulz, Z. Physik 140, 510 (1955).

⁶⁾ A. Bauer u. P. Schulz, Z. Physik 189, 197 (1954).

⁷⁾ K. Larché, Z. Physik 136, 74 (1953).

also

$$p = M \cdot \frac{R}{m} \cdot \left(\int_{(V)} \frac{1}{T} d\tau \right)^{-1}. \quad (5)$$

Das gesamte Volumen V denkt man sich unterteilt in das nichtleitende Gebiet V_A und die Bogenzone V_B . Wir führen nun den Begriff der mittleren Temperatur in diesen beiden Gebieten (T_A bzw. T_B) ein gemäß den Definitionsgleichungen

$$\int_{(V_{A,B})} \frac{1}{T} d\tau = \frac{1}{T_{A,B}} \cdot V_{A,B}$$

mit $V = V_A + V_B$; es wird

$$p = M \cdot \frac{R}{m} \cdot \left(\frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right)^{-1} \quad (6)$$

und nach einigen Umformungen

$$p = p_0 \cdot \frac{T_A}{T_0} \cdot \left(1 - \frac{V_B}{V} \cdot \frac{T_B - T_A}{T_B} \right)^{-1} = p_0 \cdot \frac{T_A}{T_0} \cdot (1 - \sigma \cdot \kappa)^{-1}, \quad (7)$$

worin σ und κ Abkürzungen für die Volumen- und Temperaturquotienten der Gl. (7) sind. Stets ist

$$\sigma < 1 \quad \text{und} \quad \kappa < 1.$$

Die Gln. (5) bis (7) gelten exakt.

Es ist nun bemerkenswert, daß immer entweder σ oder κ sehr viel kleiner als 1 ist. Wir haben dementsprechend auch physikalisch zwei Fälle vor uns:

1. Den Kurzbogen und den eingeschnürten Langbogen. Für diese beiden Bögen ist $\sigma \ll 1$ und also

$$p \approx p_0 \cdot \frac{T_A}{T_0},$$

2. den nicht eingeschnürten nahezu homogenen Langbogen. Für diesen ist $\kappa \ll 1$ und also wieder

$$p \approx p_0 \cdot \frac{T_A}{T_0},$$

worin allerdings $T_A \approx T_B$.

Nicht die mittlere Bogen Temperatur, sondern die mittlere Temperatur des plasmafreien Gefäßvolumens bestimmt also im allgemeinen den Druck.

Die Temperatur im Bogenaußenraum

Die Messungen, über die hier berichtet werden soll, sind ausschließlich an Kurzbogen-Entladungen in Xenon gemacht worden. Ihre Ergebnisse sollten, wie man jetzt wohl sagen kann, zahlenmäßig auch für eingeschnürte Langbogen-Entladungen in Xenon Geltung haben. Für nicht eingeschnürte Langbögen und für Entladungen in anderen Gasen oder Dämpfen gelten die Ergebnisse nur bedingt.

Wir beschränken uns im folgenden auf Kurzbögen. Die Temperatur im plasmafreien Bogenaußenraum dieser Entladungen hängt von einer so großen Reihe von Faktoren ab, die von Lampe zu Lampe verschieden sind, daß es nicht möglich ist, sie alle formelmäßig zu erfassen. Wenn wir daher im folgenden im wesentlichen nur einen einzigen dieser Faktoren, nämlich die in

der Lampe umgesetzte elektrische Leistung L , berücksichtigen, die wir auf die Flächeneinheit der Oberfläche O des Entladungsgefäßes beziehen wollen⁶⁾, so ist es klar, daß hier eine Fehlermöglichkeit besteht, über deren Ausmaß nur durch eine größere Zahl von Messungen an verschiedenen Entladungen Auskunft zu erhalten ist.

Wir nennen $O_r = O \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{w_0}{w}$ die reduzierte Oberfläche sowie L/O_r die reduzierte Wandbelastung und setzen zur angenäherten Darstellung der Meßergebnisse an:

$$\frac{T_A}{T_0} = 1 + C \cdot \left(\frac{L/O_r}{W/\text{cm}^2} \right)^n. \quad (8)$$

Dann wird

$$p = p_0 \cdot \left[1 + C \cdot \left(\frac{L/O_r}{W/\text{cm}^2} \right)^n \right]. \quad (9)$$

Diese Gleichung ist nichts weiter als eine Interpolationsformel. Physikalisch begründet ist sie nicht. Natürlich ist der Ansatz (8) so gewählt, daß der Druck in den Grenzfällen richtig herauskommt. Die ausgezeichnete Brauchbarkeit der Formel (9) wird sich später erweisen. In den Konstanten C und n stecken implizite alle diejenigen Faktoren, die Einfluß auf die Temperatur des Bogenaußenraumes haben, so etwa die Wärmeleitfähigkeit des Gases, die Strahlungseigenschaften des Bogens, die Formgebung des Entladungsgefäßes im einzelnen, Aufbau und Anordnung der Elektroden, die Beschaffenheit der Umgebung des Entladungsgefäßes (z. B. etwaige Kühlvorrichtungen oder Schutzgehäuse) usw. Infolgedessen werden C und n von Lampe zu Lampe verschiedene Werte annehmen. Ja, es ist von vornherein gar nicht gesagt, daß die Form der Gl. (9) überhaupt den tatsächlichen Druckverlauf in Abhängigkeit von der aufgenommenen elektrischen Leistung wiederzugeben in der Lage ist. Glücklicherweise wird sich zeigen, daß die gewählte Form die Meßergebnisse so ausgezeichnet wiedergibt, daß man die Möglichkeit gewinnt, den Druck in jedem beliebigen abgeschmolzenen Hochdruckentladungsgefäß, in dem ein Kurzbogen oder ein eingeschnürter Langbogen in Xenon brennt, für jede beliebige Leistungsaufnahme zu berechnen, wobei der wahrscheinliche Fehler nicht größer als 10% ist.

Die Druckmessungen

Es standen 12 verschiedene Entladungsgefäße zur Verfügung, eines davon aus Rasothermglas, die übrigen aus Quarzglas. Ein Gefäß war spindelförmig⁶⁾, die anderen kugel- oder birnenförmig⁷⁾. Die Elektroden aus Wolfram waren teils Stiftelektroden, teils konisch zugespitzte Massivelektroden, teils Stiftelektroden mit übergeschobener Wendel. Das Volumen lag zwischen 0,4 und 12 cm³. Zwei Gefäße wurden je zweimal mit verschiedenem Druck gefüllt, so daß insgesamt 14 Entladungen untersucht wurden. Der Fülldruck lag zwischen 5 und 25 at.

⁶⁾ Die Wärmeleitzahl λ des Gefäßwerkstoffs (Quarzglas oder irgendein anderes Glas) soll ebenso wie die Wandstärke w berücksichtigt werden durch den Faktor $\frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{w_0}{w}$. λ_0 und w_0 seien Bezugswerte; und zwar sei $w_0 = 1$ mm und $\lambda_0 = \lambda_{\text{Quarz}} = 1,26$ kcal/m · h · grad.

⁷⁾ P. Schulz, Ann. Physik (VI) 1, 95 (1947).

An jedes Gefäß wurde ein Bourdon-Manometer angeschmolzen, das aus dem gleichen Material wie das Gefäß selbst bestand. Der Rauminhalt dieses Manometers betrug 20–30 mm³, so daß der Druck in der Lampe nicht

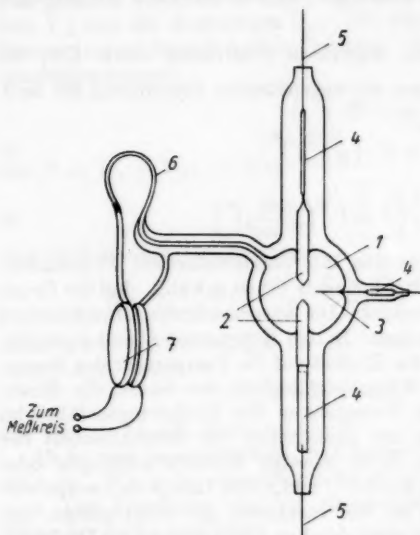


Abb. 1. Entladungsgefäß mit Bourdon-Manometer und Meßkapazität. 1 Entladungsraum, 2 Stiftelektroden aus Wolfram, 3 Zündsonde, 4 Folieneinschmelzung aus Molybdän, 5 Stromzuführung, 6 Druckmeßbügel (Bourdon-Röhrchen aus Quarzglas), 7 Meßkapazität (Kreisscheiben aus Quarzglas von etwa 20 mm Durchmesser)

steiler Resonanzkurve verursachen sehr kleine Kapazitätsänderungen sehr große Änderungen des Anodenstroms der Endstufe. Das Verfahren stammt im Prinzip von Riegger¹⁰. Etwa gleichzeitig wurde es auch von Ross¹¹

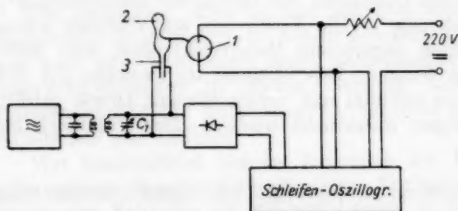


Abb. 2. Blockschaltbild der Meßanordnung. 1 Entladungsgefäß, 2 Druckmeßbügel, 3 Meßkapazität (s. a. Abb. 1)

merklich beeinflußt wurde. Man mißt also praktisch den Druck, wie er sich in einer abgeschmolzenen Lampe ohne Manometer einstellen würde. Abb. 1 zeigt eine Ausführung. Der eigentliche Meßbügel hat ovalen Querschnitt. Seine Durchbiegung wird elektrisch-kapazitativ gemessen. Am festen Teil sowie am Bügel ist je eine kreisrunde, eben geschliffene Quarz- bzw. Rasothermscheibe angeschmolzen, die mit einer leitenden Schicht versehen wurde. Die Scheiben haben voneinander einen Abstand von wenigen zehntel mm. Ihre Kapazität beträgt im Ruhezustand etwa 40 pF. Bei Druckbelastung entfernen sich die beiden Scheiben voneinander, und die Kapazität nimmt ab. Die Kapazitätsänderung verstimmt einen Empfänger, der auf die Resonanzfrequenz eines quarzgesteuerten Oszillators abgestimmt ist und dessen Ausgangsspannung zur Anzeige bringt (Abb. 2). Bei genügend

angegeben. Man nennt es das „Verfahren der halben Resonanzkurve“. Es ist zur Messung und Aufzeichnung von Schall, Längenänderungen und Drücken oft angewendet worden^{12–17}. Bei uns betrug die Oszillator-

¹⁰ H. Riegger, Z. techn. Physik. 5, 577 (1924).

¹¹ G. Ross, Philos. Mag. (6) 48, 224 (1924).

^{12–17} Siehe S. 23.

frequenz 16,5 MHz. Eine ausführliche Beschreibung der ganzen Druckmeß-einrichtung erfolgt an anderer Stelle.

Die Wandstärke und damit die Steifheit des Bourdon-Röhrchens wurde dem jeweils gewünschten Meßbereich angepaßt. Manometer für einen Bereich von 20 at und noch weniger konnten mit derselben Präzision angefertigt

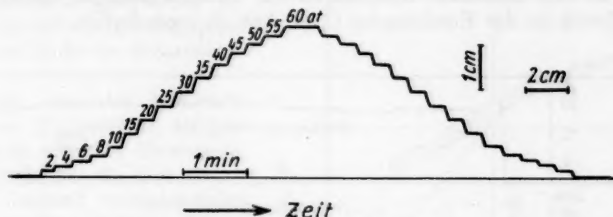


Abb. 3. Registrierkurve zur Druckeichung. Der Zeitmaßstab ist gegenüber dem Original im Maßstab 1:2 verkürzt

werden wie Manometer für einen Bereich von etwa 120 at. Ein Muster aus Quarzglas wurde benutzt, um die Temperaturabhängigkeit der Anzeige zu prüfen. Es wurde in einen elektrischen Ofen eingesetzt und an eine Preßluftflasche angeschlossen. Wie auch schon ältere Erfahrungen¹²⁾ lehrten, zeigte

es sich, daß die Temperatur keinen meßbaren Einfluß auf die Anzeige ausübt.

Fast alle Manometer wurden sowohl vor als auch nach den eigentlichen Meßreihen einer Eichung unterworfen, indem sie an eine Preßluftflasche und gleichzeitig an ein Feinmeßmanometer angeschlossen wurden. In einigen Fällen unterblieb die zweite Eichung, da sich bei keinem der Manometer Änderungen gezeigt hatten. Im übrigen wurden die Eichmessungen

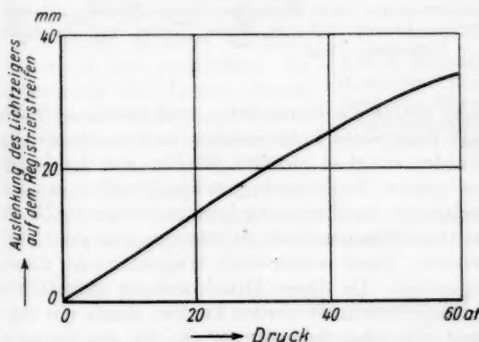


Abb. 4. Eichkurve eines Quarz-Bourdon-Manometers

genauso vorgenommen wie die eigentlichen Messungen mit angeschmolzener Lampe. Der Druck wurde dabei stufenweise geändert und mittels eines Schleifenszillographen registriert. Jedes Manometer wurde besonders geeicht. Eine Eichregistrierung ist in Abb. 3, die dazu gehörende Eichkurve in Abb. 4 dar-

¹²⁾ K. Schnauffer, Luftfahrtforsch. **6**, 126 (1930).

¹³⁾ S. Reisch, Z. Hochfrequenztechn. **38**, 101 (1931).

¹⁴⁾ C. W. Fieber, Automob.-techn. Z. **37**, 523 (1931).

¹⁵⁾ I. G. Baxter, J. sci. Instrum. **30**, 456 (1953).

¹⁶⁾ G. W. Cook, Electronics **26**, 105 (1953).

¹⁷⁾ R. Schwetzke, Elektrotechn. Z. (A) **75**, 84 (1954).

¹⁸⁾ W. Wuest, Arch. techn. Messen V 1343-11 Lief. 168 (1950).

gestellt. Der Verlauf dieser Kurven ist im allgemeinen nicht geradlinig. Eine Linearisierung ist wohl möglich, wenn man den Arbeitsbereich auf der Resonanzkurve passend wählt. Jedoch ist dieses bei dem geschilderten Eich- und entsprechenden Auswertungsverfahren nicht erforderlich. Dagegen ist es möglich und auch einige Male durchgeführt, die größte Anzeigeempfindlichkeit in den besonders interessierenden Druckbereich zu verlegen. Zu diesem Zweck ist der Kondensator C_1 (s. Abb. 2) veränderlich.

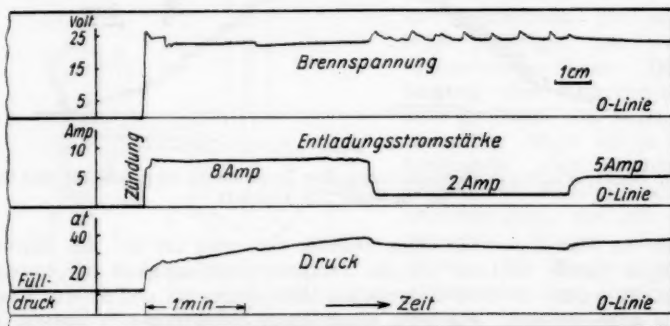


Abb. 5. Ausschnitt aus dem Registrierstreifen einer Meßreihe. Xenon-Hochdrucklampe; Lampenvolumen: $2,3 \text{ cm}^3$; Elektrodenabstand: $3,5 \text{ mm}$; Form: Kugel aus Quarzglas; Fülldruck: 12 at

Bei der eigentlichen Messung wurde die Stromstärke stufenweise aufwärts und abwärts geändert und mit Hilfe eines Präzisionsinstruments eingestellt. Strom und Brennspannung wurden auf dem gleichen Streifen wie der Druck registriert. Abb. 5 gibt eine solche Registrierkurvenkombination wieder. Bei Beginn wurde vor der Zündung — die Entladung brannte stets mit Gleichstrom — die Xenonfüllung mittels flüssiger Luft eingefroren, um den Nullpunkt der Druckskala zu gewinnen. Dann wurde nach Wegnahme der flüssigen Luft der Fülldruck p_0 registriert. Da dieser Druck aus der eingefüllten und dabei gemessenen Xenonmenge berechnet werden konnte, diente der registrierte Wert als Kontrolle für die Druckmeßeinrichtung und für die Genauigkeit, mit der die Füllung vorgenommen werden kann. Erst dann erfolgte die Zündung und die Aufzeichnung der Betriebsdrücke. In Abb. 5 ist derjenige Teil der Registrierkurven wiedergegeben, der den Fülldruck, den Zündvorgang, bei dem übrigens ein Strom von 8 A eingestellt wurde, und die Stromstufen 2 A und 5 A darstellt. Man beachte das Springen der Spannung beim Einbrennen, das darauf zurückzuführen ist, daß zunächst der Bogen nicht an den Elektroden spitzen angesetzt hatte und infolgedessen einige Male umsprang. Sehr deutlich ist ferner an der Spannungskurve das unstabile Brennen bei 2 A zu bemerken.

Nach jeder Meßreihe wurden wiederum Fülldruck und Nulldruck registriert, um etwaige Veränderungen der Druckmeßanlage zu kontrollieren. Kamen solche Veränderungen vor, so wurde die Meßreihe nicht ausgewertet. Abb. 5 läßt erkennen, daß ein stationärer Zustand erst nach längerer Zeit

erreicht wird. Jedoch ist die Abweichung von diesem schon nach einigen Minuten so gering, daß es möglich ist, die einzelnen Belastungsstufen nicht länger als 2 bis 3 Minuten zu fahren. Als stationärer Wert wurde derjenige angesehen, der sich als Mittelwert aus einer Aufwärts- und einer Abwärtsregistrierung ergab. Die Ablesung erfolgte jeweils am Ende der Belastungsstufe.

Trägt man die Meßwerte über der Stromstärke auf, so zeigt sich eine Art Hysteresis, die es erlaubt, die dem stationären Zustand zukommenden Werte gut abzuschätzen. Abb. 6 zeigt ein typisches Beispiel. Wie man hier und auch bei allen anderen Meßreihen immer wieder sieht, gibt es zwischen der im Entladungsgefäß umgesetzten Leistung und dem Druck keine streng eindeutige Beziehung. Der endgültige Zustand hängt ja unter anderem davon ab, wie inzwischen die Umgebung der Lampe durch deren Ausstrahlung und Wärmeabgabe verändert worden ist. Bei allen quantitativen Überlegungen hat man sich diese Sachlage stets vor Augen zu halten. Sie begrenzt die Genauigkeit, mit der Druckwerte angegeben werden können, in entscheidender Weise.

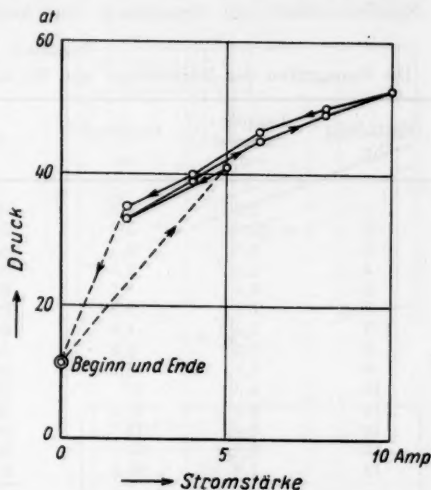


Abb. 6. Stromabhängigkeit des Druckes in einer Xenon-Hochdrucklampe. Form: Kugel mit 21 mm Außendurchmesser; Lampenvolumen: 1,6 cm³; Elektrodenabstand: 2,9 mm; Fülldruck: 11,5 at. Die Pfeile zeigen die zeitliche Reihenfolge der Meßwerte an

Die Druckformel

Aus den auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise gewonnenen Wertepaaren (L, p), wobei je Entladung entweder vier oder fünf solche Wertepaare vorlagen, wurden für jede individuelle Entladung die Konstanten C und n der Formel (9) berechnet. Und zwar ist:

$$n = \frac{\log \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0}}{\log \frac{L_1}{L_2}} \quad (10)$$

$$C = \frac{p_{1,2} - 1}{\left(\frac{L_{1,2}}{W/\text{cm}^3} \right)^n} \quad (11)$$

Unter Verwendung aller Meßpunkte wurde in üblicher Weise der Mittelwert für n und C gebildet. Für jede Entladung ergibt sich damit eine „theore-

tische“ Druckkurve, die den gemessenen Druckverlauf ganz vorzüglich wiedergibt. In Tabelle 1 sind alle individuellen n - und C -Werte angegeben. Aus ihr läßt sich die Streuung dieser Zahlen ansehen. Sie enthält ferner als

Tabelle 1
Die Kenngrößen der Entladungen und die individuellen Konstanten der Gl. (9)

Entladung Nr.	Lampen- volumen cm ³	Fülldruck at	n	C	Bemerkungen
1	1,3	5,3	0,42	0,64	Rasotherm
2	12,3	5,8	0,50	0,55	
3	6,9	6	0,40	0,86	
4	2,4	7,5	0,31	0,78	
5	0,4	8,5	0,49	0,53	
6	6,3	8,5	0,29	1,04	
7	1,4	8,8	0,44	0,60	
8	2,3	9,5	0,35	0,87	
9	1,6	11,5	0,36	0,89	
10	2,3	12	0,37	0,66	
11	6,9	12,5	0,34	0,83	
12	0,4	19	0,40	0,52	
13	1,6	24	0,32	0,97	
14	1,6	25,5	0,31	0,92	
Mittelwerte:			0,38	0,76	

wesentliche Kenngrößen der Entladungen das jeweilige Lampenvolumen und den Fülldruck. Die Belastung betrug in keinem Falle mehr als 400 W.

Wir haben nun von n und C den Mittelwert über alle Entladungen gebildet und kommen zu folgender Druckformel:

$$p = p_0 \left[1 + 0,76 \cdot \left(\frac{L/O_r}{W/\text{cm}^2} \right)^{0,38} \right]. \quad (12)$$

Diese Formel enthält außer O_r keinerlei individuelle Lampeneigenschaften, und man kann nicht erwarten, daß gemessener und nach (12) berechneter Druckverlauf so übereinstimmen wie bei den mit den individuellen n - und C -Werten berechneten Kurven. Bei näherer Prüfung stellt man jedoch fest, daß die Abweichungen bei Anwendung von (12) in erträglichen Grenzen bleiben, so daß einer vorsichtigen Anwendung dieser Gleichung nichts im Wege steht. In Abb. 7a und 7b ist die theoretische Kurve einmal den drei „schlechtesten“ und das andere Mal den drei „besten“ Meßreihen gegenübergestellt. Nur die Meßreihe $\alpha 3$ zeigt mit etwa 33 % Abweichungen, die das praktisch noch zulässige Maß überschreiten. Allerdings können diese Abweichungen aus den besonderen Eigenschaften dieser Entladung (z. B. besonders große Wärmeableitung) wenigstens zum Teil erklärt werden, worauf hier nicht weiter eingegangen sei. Sonst liegen die größten Abweichungen bei 16 %. Das Normale sind Abweichungen von 5 % und weniger.

Diskussion und Ausblick

Die Formel (12) erweist sich in ihrer Einfachheit und Voraussetzungslosigkeit als ein hervorragendes Mittel, um bei bekanntem Fülldruck für jede beliebige Xenon-Hochdruckentladung mit Kurzbogen und wahrscheinlich auch mit eingeschnürtem Langbogen den Druck für beliebige Leistungsaufnahme mit einem wahrscheinlichen Fehler von weniger als 10 % zu berechnen. Auch bessere Formeln könnten nicht mehr geben, da, wie wir schon erwähnten, die ohnehin zu erwartenden Druckschwankungen, bedingt durch die Vorgeschichte des jeweiligen Zustandes, in derselben Größenordnung liegen.

Unbefriedigend ist es, daß die beiden Konstanten der Formel (12) nicht — oder wenigstens noch nicht — physikalisch begründet werden können. Es scheint, als ob n in Beziehung zu den Strahlungseigenschaften des Füllgases steht, insbesondere zur mittleren Anregungsspannung der Strahlung und zur Ionisierungsspannung. Messungen in Krypton- und in Hg-Dampfentladungen werden hierüber einigen Aufschluß geben können. Kennt man erst einmal diese Zusammenhänge, dann wird es möglich sein, verschiedene Hochdruckbögen in ihrem Einfluß auf die thermische Belastung des Entladungsgefäßes zu vergleichen. Formel (12) erlaubt es ja doch, auch die „mittlere Temperatur“ T_A des plasmafreien Gefäßvolumens zu berechnen, und diese Temperatur darf nicht zu hoch werden. Die in diesem Sinne maximal zulässige Leistungsaufnahme ist damit für jede Lampentype berechenbar geworden.

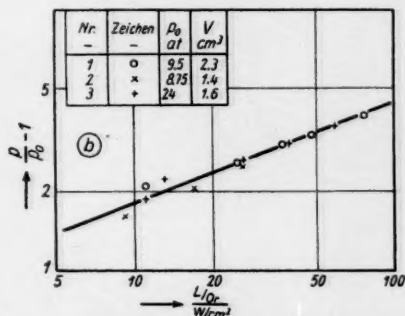
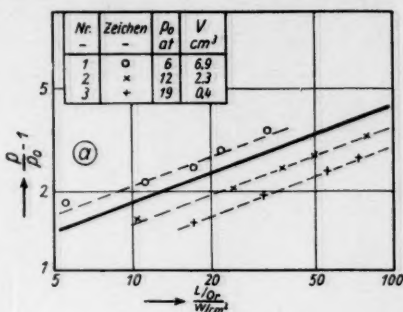


Abb. 7. Der Druck in Xenon-Hochdrucklampen. Vergleich zwischen den Meßwerten und der Formel (siehe ausgezogene Gerade!):

$$p = p_0 \cdot \left[1 + 0,76 \left(\frac{L/O_r}{W/cm^2} \right)^{0,38} \right].$$

a) die drei „schlechtesten“ Meßreihen; b) die drei besten Meßreihen; p_0 Fülldruck; v Lampenvolumen; L elektrische Leistungsaufnahme der gesamten Lampe in Watt; O_r reduzierte Oberfläche der Lampe in cm² (siehe Text!)

damit für jede Lampentype berechenbar

Für Unterstützung bei der Entwicklung der Meßanordnung und für die Durchführung der Meßreihen habe ich Herrn Fischer, für die Herstellung

der Entladungsgefäße und vor allem der Bourdon-Manometer Herrn Fricke sehr zu danken.

Greifswald, Institut für Gasentladungsphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1956.

Über

F
verse
Form
erwe
geste
Weg
Über
Skin
als h
Wer
sind

Weg
wur
Weg
Län
feld
läng
effe
stöf
Wid
Skin
Hel
den
Ten

E. I
wor
frei
nun
Beh
bän

Über die Bestimmung der freien Weglänge der Leitungselektronen aus galvanomagnetischen Effekten

Von Helmut Scheffers

Inhaltsübersicht

Für die Widerstandsänderung eines reinen einwertigen Metalls im transversalen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen wird auf einfache Art eine Formel hergeleitet, die sich als eine spezielle Form der „Kohlerschen Regel“ erweist. Ihre Anwendung auf entsprechende Experimente bei Au, Ag und Cu gestattet bei Voraussetzung der Fermistatistik die Bestimmung der freien Weglängen der Leitungselektronen; diese ergeben sich dabei in hinreichender Übereinstimmung mit den nach anderen experimentellen Methoden (anomaler Skineffekt, Dickeneffekt) gefundenen Werten. Setzt man umgekehrt letztere als bekannt voraus, so erhält man für die Energie der Leitungselektronen die Werte der Fermistatistik, die somit als experimentell gemessen anzusehen sind. Auch beim Halleffekt findet man genügende Übereinstimmung.

1. Bekanntlich ist es in den letzten Jahren gelungen, die mittlere freie Weglänge l der Leitungselektronen in Metallen direkt zu bestimmen; dabei wurde die Leitfähigkeit unter Bedingungen gemessen, wo die mittlere freie Weglänge von gleicher Größenordnung war wie eine andere charakteristische Länge des Metalls, z. B. dessen Dicke oder Eindringtiefe eines Hochfrequenzfeldes. Im ersten Fall verursacht die künstliche Begrenzung der freien Weglänge eine Änderung des Widerstandes gegenüber dem Normalwert (Dickeneffekt); im zweiten bewegen sich die Elektronen zwischen den Zusammenstößen nicht mehr in einem konstanten Feld, was zu einer Erhöhung des Widerstandes gegenüber dem Normalwert des Skineffektes führt (anomaler Skineffekt). Weil die freien Weglängen erst bei den Temperaturen des flüssigen Heliums von der Größenordnung 10^{-3} cm und damit in den obigen Effekten deutlich bemerkbar werden, mußten die entsprechenden Messungen bei tiefen Temperaturen gemacht werden.

Eine vorzügliche Übersicht über dieses Gebiet gibt der Artikel von E. H. Sondheimer „Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen“¹⁾, worin aber auch gezeigt wird, inwieweit die Drude-Lorentz-Theorie der freien Elektronen bei einfachen Metallen noch verwendbar ist zur Berechnung obiger Leitungsvorgänge. Es folgt nämlich aus der quantentheoretischen Behandlung, daß man Leitungselektronen in nicht aufgefüllten Energiebändern als frei betrachten kann, und daß dieser Fall bei den einwertigen

¹⁾ E. H. Sondheimer, *Advances in Physics* 1, 1 (1952).

Metallen vorliegt. Man muß bei diesen nur annehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ , gegeben durch die bekannte Formel der alten Theorie

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m v} \quad (1)$$

bedingt ist durch die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge l , während für die Geschwindigkeit v der Elektronen der sich in der Fermistatistik ergebende praktisch temperaturunabhängige Maximalwert einzusetzen ist. N und e sind natürlich die Zahl der freien Elektronen pro cm^3 und die Elementarladung. m bedeutet aber nicht die wirkliche, sondern die „effektive“ Masse unserer „quasifreien“ Leitungselektronen.

2. Alles dies berechtigt uns dazu, zur Berechnung des Einflusses eines Magnetfeldes H auf die Leitfähigkeit eines einwertigen Metalles zunächst die korpuskulare Elektronentheorie zu benutzen, und dann das Resultat mit dem Ergebnis der quantenmechanischen Rechnung zu vergleichen. Wir gehen also aus von den klassischen Bewegungsgleichungen der „freien“ Elektronen:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} - \frac{e}{c} \cdot \frac{dy}{dt} \cdot H &= e E_x \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} + m \gamma \frac{dy}{dt} + \frac{e}{c} \frac{dx}{dt} \cdot H &= 0 \\ m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \gamma \frac{dz}{dt} &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei ist nämlich angenommen, daß Strom und konstante Feldstärke \vec{E} die x -Richtung haben und das Magnetfeld $H = H_z$ senkrecht dazu wirkt („magnetischer Transversaleffekt“). Die Glieder mit γ stellen diejenige „Reibungskraft“ dar, durch die man in der Korpuskulartheorie die Wechselwirkung der freien Elektronen mit dem Metallgitter summarisch darzustellen pflegt; wegen deren Temperaturabhängigkeit ist γ als temperaturabhängig anzusehen. Wir werden aber diesen Gleichungen Brauchbarkeit nur bei tiefen Temperaturen und gutleitenden, einwertigen Metallen zusprechen, wo nämlich die Wechselwirkung mit dem Gitter nur gering ist; denn nur dann werden die den wirklichen Verhältnissen doch nur angenähert entsprechenden Glieder mit γ klein gegen die übrigen sein.

Die Integration von (2) ergibt nun für den stationären Zustand:

$\frac{dx}{dt} = \frac{e}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2} \cdot E_x$, wo $\omega_L = -\frac{eH}{2mc} =$ Larmorfrequenz; und mit Hilfe des Ausdruckes für die Stromdichte $j_x = N \cdot e \frac{dx}{dt} = \sigma E_x$ erhält man für die Leitfähigkeit im Magnetfeld also:

$$\sigma_H = \frac{Ne^2}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2}. \quad (3)$$

Da hiernach $\sigma_{H=0} = Ne^2/m\gamma$, so ergibt der Vergleich mit (1) $\gamma = v/l$. Führt man noch den spezifischen Widerstand $\varrho = 1/\sigma$ ein, so folgt also für dessen Zunahme $\Delta\varrho = \varrho_H - \varrho_{H=0}$:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_{H=0}} = \left(\frac{2\omega_L}{\gamma} \right)^2 = \frac{1}{(eNc)^2} \cdot \left(\frac{H}{\varrho_{H=0}} \right)^2 = \left(\frac{e}{mcv} \right)^2 \cdot l_{H=0}^2 \cdot H^2.$$

Weil nach (1) $l_{H=0} \varrho_{H=0} = l_0 \varrho_0$ und temperaturunabhängig ist, kann man auch schreiben:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_{H=0}} = \left(\frac{e}{m c v} \right)^2 \cdot l_0^2 \cdot \left(\frac{H \cdot \varrho_0}{\varrho_{H=0}} \right)^2, \quad (4)$$

wobei also l_0, ϱ_0 die auf 0°C bezogenen Werte und $l_{H=0}, \varrho_{H=0}$ die auf die tiefe Versuchstemperatur bezogenen Werte (ohne Magnetfeld) sind.

Wir haben damit in einer speziellen Form die bei vielen Metallen erfüllte „Kohlersche Regel“ erhalten, nach welcher allgemein $\Delta \varrho / \varrho_{H=0}$ nur eine Funktion von $H / \varrho_{H=0}$ ist, und sie sogleich in die Form gebracht, wie sie den praktischen Anwendungen zugrunde gelegt wird. Dabei wird nämlich bei der Darstellung der Widerstandsmessungen in transversalen Magnetfeldern bei tiefen Temperaturen $\Delta \varrho / \varrho_{H=0}$ als Funktion von $H \varrho_0 / \varrho_{H=0}$ aufgetragen; man erhält so das „Kohler-Diagramm“, und wenn statt 0°C die charakteristische Debye-Temperatur θ als Bezugstemperatur genommen wird, das „reduzierte“ Kohler-Diagramm. Wenn Kohlers Regel erfüllt ist, so müssen in einem solchen Diagramm alle Meßpunkte für verschiedene Magnetfelder und verschiedene (tiefe) Temperaturen auf einer Kurve liegen.

Kohler²⁾ hat seine Regel als Ergebnis der entsprechenden quantenmechanischen Rechnung erhalten. Während nach ihm die funktionale Abhängigkeit zwischen $\Delta \varrho / \varrho_{H=0}$ und $H / \varrho_{H=0}$ im allgemeinen theoretisch nicht bestimmbar ist, findet er für kleine Werte von $H / \varrho_{H=0}$, daß

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_{H=0}} = a \cdot \left(\frac{H}{\varrho_{H=0}} \right)^2, \quad (4a)$$

wo a eine temperaturunabhängige, aber allgemein nicht näher bestimmbare Konstante ist. Man sieht, daß (4) mit (4a) vereinbar ist; dies ermutigt uns dazu, aus den Messungen nach (4) den Wert von l_0 und damit — wegen der Temperaturkonstanz von ϱl — den Wert der freien Weglänge für alle Temperaturen zu entnehmen; dieser ist dann mit dem Wert zu vergleichen, der nach den eingangs unter 1. erwähnten Methoden erhalten wurde. Aber natürlich müssen wir uns dabei auf kleine Werte von $H / \varrho_{H=0}$ beschränken, und zwar zeigen die experimentell gewonnenen Kohler-Diagramme (s. u.), daß der quadratische Zusammenhang (4) stets nur für so kleine Werte von $\varrho_0 \cdot H / \varrho_{H=0}$ erfüllt ist, daß $\Delta \varrho / \varrho_{H=0} \ll 1$. Daß die elementare Korpuskulartheorie den Ausdruck (4) ohne Einschränkung ergab, zeigt ihre Unzulänglichkeit für den Fall, daß die Widerstandsänderung vergleichbar wird mit dem Widerstand selbst.

Bei der Auswertung der Messungen verfährt man zweckmäßig so, daß man durch Kombination von (1) und (4) l_0 / v eliminiert, wodurch man die Zahl Leitungselektronen pro cm^3 erhält:

$$N = \frac{1}{e c \varrho_0} \cdot \frac{H \cdot \varrho_0 / \varrho_{H=0}}{\sqrt{\Delta \varrho / \varrho_{H=0}}}. \quad (5)$$

Mit diesem N erhält man dann $\varrho_0 l_0$ durch Kombination von (1) mit der bekannten Gleichung für den Grenzimpuls der Fermistatistik

$$m v = h \cdot \left(\frac{3 N}{8 \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

zu

$$\varrho_0 l_0 = \frac{h}{e^2} \cdot \frac{1}{N^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{8 \pi} \right)^{\frac{1}{3}}}. \quad (7)$$

²⁾ M. Kohler, Physik. Z. 39, 9 (1938); Ann. Physik 82, 211 (1938).

3. Betrachtet wurden Gold, Silber und Kupfer, weil für diese einwertigen Metalle einerseits Kohlers Regel erfüllt ist und andererseits die Werte der freien Weglängen nach den Methoden unter 1. bekannt sind. Benutzt wurden nur die von den Experimentatoren bei den Temperaturen T des flüssigen Heliums gewonnenen Kohler-Diagramme; die Werte von ϱ_0 sind dem Landolt-Börnstein entnommen.

a) Gold. ($\varrho_0 = 0,227 \cdot 10^{-17}$ abs. E.) Hier wurde das Kohler-Diagramm von Mendoza und Thomas³⁾ benutzt; aus ihrer Abb. 3 folgt $\Delta\varrho/\varrho_H=0 = 1 \cdot 10^{-2}$ für $H \cdot \varrho_0/\varrho_H=0 = 2 \cdot 10^5$ abs. E. Daraus ergibt sich mit $N_a = 5,9 \cdot 10^{22} = \text{Atomzahl/cm}^3$:

$$N/N_a = 1,0 \quad 1/\varrho_0 l_0 = \sigma_0/l_0 = 11,0 \cdot 10^{22},$$

während nach dem Artikel Sondheimer (s. o.) der anomale Skin-Effekt gab:

$$N/N_a = 0,60 \quad \sigma_0/l_0 = 7,6 \cdot 10^{22}.$$

b) Silber ($\varrho_0 = 0,168 \cdot 10^{-17}$). Dafür erhielten Mendoza und Thomas insofern kein gutes Kohler-Diagramm, als ihre Werte bei $1,2^\circ$ abs. herausfallen. Dies hängt jedoch vermutlich mit der Widerstandszunahme bei sinkender Temperatur ihrer sehr dünnen Probe zusammen, einer bekanntlich noch nicht völlig geklärten Anomalie. Denn sowohl Stout und Barieau⁴⁾ als auch Gerritsen und Linde⁵⁾ hatten an ihren Silberproben diese Erscheinung nicht, und Kohlers Regel war erfüllt. Der Kurve der ersten Autoren, wiedergegeben in Abb. 5 der Arbeit von Mendoza und Thomas, entnehmen wir $\Delta\varrho/\varrho_H=0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ für $H \varrho_0/\varrho_H=0 = 1 \cdot 10^5$, und daraus ($N_a = 5,9 \cdot 10^{22}$)

$$N/N_a = 1,0 \quad \sigma_0/l_0 = 10,7 \cdot 10^{22}.$$

Der Abb. 2 der Arbeit von Gerritsen und Linde entnehmen wir

$$\Delta\varrho/\varrho_H=0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ für } H \varrho_0/\varrho_H=0 = 2,9 \cdot 10^5,$$

was mit ihrem $\varrho_0 = \varrho_0/1,280$ ergibt

$$N/N_a = 1,2 \quad \sigma_0/l_0 = 11,9 \cdot 10^{22}$$

Sondheimer gibt an:

$$N/N_a = 0,68 \quad \sigma_0/l_0 = 8,3 \cdot 10^{22}.$$

c) Kupfer ($\varrho_0 = 0,173 \cdot 10^{-17}$). Hierfür gibt es ein Kohler-Diagramm in einer Arbeit von Yntema⁶⁾, deren Abb. 10 wir entnehmen, daß $\Delta\varrho/\varrho_H=0 = 10^{-1}$ für $H \varrho_0/\varrho_H=0 = 6,8 \cdot 10^5$. Das gibt ($N_a = 8,5 \cdot 10^{22}$)

$$N/N_a = 1,0 \quad \sigma_0/l_0 = 13,8 \cdot 10^{22},$$

während nach Sondheimers Angabe

$$N/N_a = 1,0 \quad \sigma_0/l_0 = 13,9 \cdot 10^{22}.$$

(Für Au und Cu findet man reduzierte Kohler-Diagramme in einer neueren Arbeit von Gerritsen⁷⁾, die aber wegen mangelnder Angabe von ϱ_0/ϱ_0 nicht benutzt wurden.)

³⁾ J. Mendoza and S. L. Thomas, *Philos. Mag.* **42**, 291 (1951).

⁴⁾ U. Stout and R. Barieau, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 238 (1939).

⁵⁾ W. Gerritsen u. P. Linde, *Physica* **17**, 584 (1951).

⁶⁾ G. B. Yntema, *Physic. Rev.* **91**, 1388 (1953).

⁷⁾ W. Gerritsen, *Physica* **19**, 61 (1953).

Wir sehen also, daß wir beim Kupfer vollständige Übereinstimmung haben, während bei Gold und Silber Abweichungen in dem Sinne vorhanden sind, daß unsere Elektronenzahlen pro cm^3 etwas größer und die freien Weglängen etwas kleiner sind als die aus dem anomalen Skinneffekt abgeleiteten Werte. Aber erstens sind diese Abweichungen nicht größer, als man bei so verschiedenen Methoden und dem primitiven zugrunde gelegten Leitungsmodell erwarten sollte, und zweitens sind unsere Werte wahrscheinlich richtiger. Denn Sondheimer erwähnt ausdrücklich, daß bei den Messungen des anomalen Skinneffektes bei den Edelmetallen leicht Oberflächenschichten höheren Widerstandes zu Fehlern Veranlassung geben, und daß diese bei Messungen früherer Autoren zu noch viel geringeren Werten von N/N_a geführt haben, als wie er sie — etwas korrigiert — nach Messungen von Chambers⁸⁾ angibt. Außerdem ist zu bemerken, daß nach Eucken und Förster⁹⁾ (Messungen des Dickeneffektes) für Silber $\sigma_0/l_0 = 10,4 \cdot 10^{22}$ ist, was ebenfalls viel besser zu unseren Werten paßt. Es ist also anzunehmen, daß man auch bei Gold und Silber ein Leitungselektron pro Atom hat.

4. Man kann aber natürlich unsern ganzen an (4) anknüpfenden Überlegungen eine andere Wendung geben. Denkt man sich nämlich die freien Weglängen als durch die in Abschnitt 1 erwähnten Methoden experimentell gegeben, so liefern die Widerstandsmessungen im Magnetfeld nach (4) den Wert von v . Oder: Ohne Benutzung der Fermistatistik kann man durch Kombination der erwähnten Meßmethoden die Energie der Leitungselektronen bestimmen. Bei unseren Beispielen ist klar, daß dabei die hohen Werte der Fermistatistik sehr angenähert herauskommen müssen, denn wir sind ja oben dadurch zu den fast übereinstimmenden Werten der freien Weglänge beider Methoden gelangt, daß wir die Fermistatistik implizite mit Gl. (6) benutzten. Man kann also sagen, daß die hohen und von der klassischen Statistik so abweichenden Werte der Elektronen-Energie jetzt als direkt experimentell bestimmt anzusehen sind.

5. Natürlich läßt sich auf prinzipiell demselben Wege wie oben auch der Halleffekt behandeln. Man hat dazu nur auf der rechten Seite der zweiten Gleichung (2) statt Null $e \cdot E_y$ zu setzen, da ja auch ein Feld in der y -Richtung entsteht zur Kompensation eines sonst in dieser Richtung auftretenden Stroms. Dann sind die stationären Lösungen

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{e}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2} \cdot E_x - \frac{e}{m} \cdot \frac{2\omega_L}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2} \cdot E_y \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{e}{m} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2} \cdot E_y + \frac{e}{m} \cdot \frac{2\omega_L}{\gamma^2 + (2\omega_L)^2} \cdot E_x. \end{aligned}$$

Entnimmt man aus der ersten Gleichung E_x und trägt dies in die zweite ein, so folgt:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{\gamma} E_y + \frac{2\omega_L}{\gamma} \frac{dx}{dt}.$$

Die Bedingung für den Halleffekt ist wegen $j_y = 0$, daß $\frac{dy}{dt} = 0$, also:

$$E_y = - \frac{2\omega_L m}{e} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{e N c} \cdot H \cdot j_x.$$

⁸⁾ L. Chambers, Nature **165**, 239 (1950).

⁹⁾ K. Riedel, Ann. Physik **28**, 603 (1937) ($l_0 = 575 \text{ \AA}$).

Also die Hallkonstante

$$R = \frac{1}{e N c} \quad (8)$$

in Übereinstimmung mit dem bekannten und auch von Kohler quantenmechanisch erhaltenen Wert¹⁰⁾, dem wir nach unserer Voraussetzung nur Gültigkeit für tiefe Temperaturen zuschreiben.

Für Au, Ag, Cu stehen meines Wissens als Messungen des Halleffektes bis zu tiefen Temperaturen leider nur die wenigen und unkontrollierten Werte von Kamerlingh-Onnes und Beckmann aus dem Jahr 1912 zur Verfügung, zitiert bei W. Meissner¹¹⁾. Aber immerhin zeigt sich bei diesen, daß die Hallkonstante unabhängig von der Feldstärke ist und daß ihr Betrag mit sinkender Temperatur langsam wächst, um bei der tiefsten Meßtemperatur (14,5 abs.) die theoretischen Werte (8) bis auf etwa 10% bei Au und Ag, auf etwa 20% bei Cu zu erreichen, wenn man $N/N_a = 1$ setzt. (Man entnimmt Meissners Angaben als gemessene Hallkonstanten bei 14,5° abs. die Werte $0,11 \cdot 10^{-23}$ für Au und Ag, $0,072 \cdot 10^{-23}$ für Cu in abs. E.) Jedenfalls sieht man, daß auch dies besser zu unseren obigen Angaben über N/N_a und σ_0/l_0 bei Au und Ag als zu denen nach dem anomalen Skineffekt paßt. Zu einer genauen Ermittlung der freien Weglänge nach (8) und (7) wären Messungen der Hallkonstante bei den Temperaturen des flüssigen Heliums nötig.

¹⁰⁾ M. Kohler, *Ann. Physik* **34**, 23 (1939).

¹¹⁾ W. Meissner, *Handbuch d. Experimentalphysik* XI, **2**, 338–339 (1935).

Berlin-Grunewald, Dachsberg 13.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1955.

Das Intensitätsverhältnis der NaD-Linien im Fluoreszenzlicht

Von R. Seiwert

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Dichteverteilungen der Natrium-Atome in den beiden 3^2P -Zuständen bei Einstrahlung einer der beiden Resonanzlinien in Natrium-Dampf ($T = 560^\circ \text{ K}$) wird nach einer in einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ entwickelten Methode berechnet, wobei verschiedene Werte für die Stoßzahlen vorgegeben werden. Da das Durchlässigkeitsvermögen in Abhängigkeit von der Dampfschichtdicke ϱ für die D-Linien bekannt sein muß, wird es zunächst für eine größere Anzahl von ϱ -Werten unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur ermittelt. Aus den Dichteverteilungen läßt sich dann das Intensitätsverhältnis der D-Linien im Fluoreszenzlicht gewinnen. Die Ergebnisse werden mit denen verglichen, die man nach einem größeren Näherungsverfahren erhält. Bei diesem wird von den Bilanzgleichungen für den Fall fehlender Reabsorption der Resonanzstrahlung ausgegangen; die mittleren Lebensdauern der angeregten Zustände werden durch „scheinbare Lebensdauern“ ersetzt, bei deren Ermittlung die Strahlungsdiffusion näherungsweise berücksichtigt wird.

1. Einführung

Eine Methode zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses der Alkali-Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht ist in einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ entwickelt worden. Sie soll jetzt auf folgenden Fall angewandt werden: Ein paralleler, 2 mm breiter NaD₁- oder NaD₂-Lichtstrahl durchdringt ein mit Natrium-Dampf ($T = 560^\circ \text{ K}$) gefülltes Resonanzgefäß, dessen Breite 3 mm und dessen Länge 1,5 mm beträgt. Die vertikale Mittelebene des Lichtstrahls und die des Resonanzgefäßes fallen zusammen. Außerdem ist die Höhe des Lichtstrahls groß gegenüber der Breite der mit Natrium-Dampf gefüllten Küvette. Damit sind die Voraussetzungen erfüllt, die in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ zur Vereinfachung der Rechnung bei der Ableitung der Gleichungen für die Ermittlung der Dichteverteilungen²⁾ der angeregten Natrium-Atome gemacht worden sind. Das Resonanzgefäß wird dann durch ein Prisma II ersetzt, das sich in seiner Höhe von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt.

Da die Ausbreitung der Resonanzstrahlung wesentlich durch die Größe des Durchlässigkeitsvermögens des Natrium-Dampfes bestimmt wird, muß

¹⁾ R. Seiwert, Ann. Physik (6) 17, 317 (1956).

²⁾ Die Worte „Dichte“ und „Dampfdichte“ werden in dieser Arbeit mit der Bedeutung „Teilchendichte“ (Zahl der Atome pro cm^3) verwendet.

dieses zunächst in Abhängigkeit von der Schichtdicke q für eine Dampftemperatur $T = 560^\circ$ ermittelt werden. Außerdem müssen für die Berechnung der Dichteverteilungen der Natrium-Atome in den beiden 3^2P -Zuständen die Stoßzahlen Z_{12} für Übergänge $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ und Z_{21} für Übergänge $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ bekannt sein. Zwar läßt sich nach der Theorie von E. C. G. Stueckelberg³⁾ die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung der Anregungsenergie bei Stößen ermitteln, aber die von ihm abgeleiteten Gleichungen sind nicht dafür geeignet, die Querschnitte für Stoßprozesse mit Übergängen zwischen den Resonanzniveaus der Alkalien zu berechnen. Doch kann man im Anschluß an die Arbeit von Stueckelberg wenigstens die ungefähre Größe abschätzen. Zieht man noch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts in Betracht⁴⁾, so kann man für $T = 560^\circ \text{K}$ etwa folgende Werte für die Stoßzahlen erwarten: $Z_{12} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ und $Z_{21} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$. Hiervon dürften die tatsächlichen Werte kaum um mehr als $\pm 50\%$ abweichen. Außer dem bereits angegebenen Wertepaar für die Stoßzahlen sollen noch die beiden davon etwas verschiedenen für die Berechnung der Dichteverteilungen vorgegeben werden: $Z_{12} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ und $Z_{21} = 1,55 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ sowie $Z_{12} = 1,52 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ und $Z_{21} = 0,95 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$. Die Resultate liefern dann einen Überblick, wie sich die Dichten der angeregten Atome in Resonanzgefäß und die außen zu beobachtenden Intensitätsverhältnisse der beiden D -Linien in Abhängigkeit von den Stoßzahlen unter sonst gleichen Bedingungen ändern und erlauben bei einem Vergleich mit experimentell gewonnenen Werten Rückschlüsse auf die tatsächliche Größe der auftretenden Stoßzahlen.

2. Das Durchlässigkeitsvermögen von Natrium-Dampf

Wenn mit $\varepsilon_\nu d\nu$ die Intensität der einfallenden Strahlung im Frequenzintervall von ν bis $\nu + d\nu$, mit k_ν der Absorptionskoeffizient für Strahlung der Frequenz ν und mit q die Länge des Weges der Strahlung innerhalb des Gases bezeichnet wird, so ist das Durchlässigkeitsvermögen

$$D = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_\nu e^{-k_\nu q} d\nu}{\int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu}. \quad (2,1)$$

Bei der Berechnung der Ausbreitung der Resonanzstrahlung innerhalb des Gases wird vorausgesetzt⁵⁾, daß die zu absorbierende und die Absorptionslinie in ihrer Form und Breite übereinstimmen, daß also

$$\varepsilon_\nu = \bar{\varepsilon} \cdot k_\nu \quad (2,2)$$

ist. Dann nimmt Gl. (2,1) die Form an:

$$D = \frac{\int_0^\infty k_\nu e^{-k_\nu q} d\nu}{\int_0^\infty k_\nu d\nu}. \quad (2,3)$$

³⁾ E. C. G. Stueckelberg, *Helv. phys. Acta* **5**, 369 (1932).

⁴⁾ R. Seiwert, *Ann. Physik* (6) **17**, 371 (1956).

⁵⁾ T. Holstein, *Physic. Rev.* **72**, 1212 (1947).

⁶⁾ R. Seiwert, *Exp. Techn. d. Physik*, Sonderheft „Spektroskopie“ (1955), S. 6ff.

a) Die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten

Wenn die Verbreiterung der Spektrallinie nur durch die Strahlungs- und Stoßdämpfung bewirkt wird, gibt folgende Gleichung die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Frequenz wieder:

$$k_\nu = \frac{k_p}{1 + [4\pi(\nu - \nu_0)/\gamma_p]^2} \quad (2,4)$$

mit

$$\gamma_p = 2\pi(\Delta\nu_N + \Delta\nu_S). \quad (2,4a)$$

Es bedeuten: ν_0 Frequenz, bei der k_ν sein Maximum hat,

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi\tau} \text{ natürliche Linienbreite (im Fall der Resonanzlinien),}$$

 τ mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes, $\Delta\nu_S$ Stoß-Breite, N Dichte des Gases, g_1 und g_2 statistische Gewichte des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. k_p läßt sich mit Hilfe der Gleichung

$$\int_0^\infty k_\nu d\nu = \frac{\lambda_0^2 N g_2}{8\pi\tau g_1} \quad (2,5)$$

berechnen. Sie ist von E. A. Milne⁷⁾ aus der Einsteinschen Strahlungstheorie (unter Vernachlässigung der erzwungenen Emission) abgeleitet worden und besagt, daß das Integral über den frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten einer Linie nicht davon abhängt, welche Vorgänge die Bildung der Absorptionslinie beeinflussen und welche Form sie dementsprechend besitzt. Für k_p ergibt sich

$$k_p = \frac{\lambda_0^2 N g_2 \Delta\nu_S}{2\pi g_1 \Delta\nu_p}. \quad (2,4b)$$

Zur Eigendruckverbreiterung der NaD-Linien liegen Messungen von K. Watanabe⁸⁾ vor; die Unsicherheit seiner Ergebnisse ist von ihm mit 20 % abgeschätzt worden. Weit innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen aber die experimentellen Resultate mit den Werten überein, die H. F. Foley⁹⁾ auf der Grundlage der Quantentheorie der Strahlung berechnet hat.

Im Fall der reinen Doppler-Verbreiterung gilt bei Zugrundelegung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Atome die Gleichung

$$k_\nu = k_D e^{-\left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \ln 2\right]^2} \quad (2,6)$$

mit

$$k_D = \frac{\Delta\nu_S}{\Delta\nu_D} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \lambda_0^2 N \frac{g_2}{g_1} \quad (2,6a)$$

und der Doppler-Breite $\Delta\nu_D = \frac{2}{\lambda_0} \sqrt{\frac{2(\ln 2) RT}{M}}$.

$$(2,6b)$$

⁷⁾ E. A. Milne, Mon. Not. Roy. Ast. Soc. **85**, 117 (1924).

⁸⁾ K. Watanabe, Physic. Rev. **59**, 151 (1941).

⁹⁾ H. F. Foley, Physic. Rev. **69**, 616 (1946); Einwände: A. Jabłoński, Physic. Rev. **73**, 258 (1948); Antwort: H. F. Foley, Physic. Rev. **73**, 259 (1948).

Dabei sind:

R universelle Gaskonstante,
 T absolute Temperatur,
 M Molekulargewicht.

Bei nicht zu hohen Drucken wird die Gestalt der Spektrallinie in der Mitte durch die Doppler-Verbreiterung und in den Flügeln durch die Dämpfungs-
 verbreiterung bestimmt. M. Minnaert und G. F. W. Mulders¹⁰⁾ haben darauf hingewiesen, daß man schon eine gute Darstellung von k_ν erhält, wenn man die Doppler-Effekt- und die Dämpfungskurve derart zusammensetzt, wie dies Abb. 1 zeigt. Formeln zur genauen Berechnung des Linienverlaufes bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Doppler- und Dämpfungsverbreiterung haben A. C. G. Mitchell und M. W. Zemansky¹¹⁾ angegeben. Ist die Doppler-Breite $\Delta\nu_D$ etwa 100mal so groß wie die Dämpfungsbreite $\Delta\nu_p$ oder noch größer, so gilt

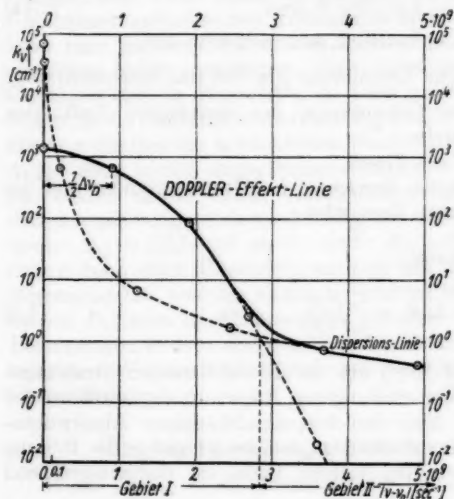


Abb. 1. Zur Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von $|\nu - \nu_0|$ (NaD₂-Linie ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstrukturaufspaltung, $T = 560^\circ \text{K}$)

mit

$$F(\omega) = e^{-\omega^2} \cdot \int_0^\omega e^{y^2} dy, \quad (2,7a)$$

wobei $\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}$ und $a = \frac{\Delta\nu_p}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}$ ist.

Die Werte der Funktionen $F(\omega)$ und $[1 - 2\omega F(\omega)]$ sind von Mitchell und Zemansky in einer Tabelle zusammengestellt worden.

Die Tabelle 1 enthält einige Zahlenwerte, die mit Hilfe der oben angegebenen Formeln für die Natrium-Resonanzlinien berechnet worden sind. Die Dichte N der Na-Atome ist nach der Gleichung

$$\lg N = -\frac{5738,9}{T} - 2,178 T + 30,387 \quad (2,8)$$

¹⁰⁾ M. Minnaert u. G. F. W. Mulders, Z. Astrophysik **2**, 163 (1931); A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, S. 164, Berlin 1938.

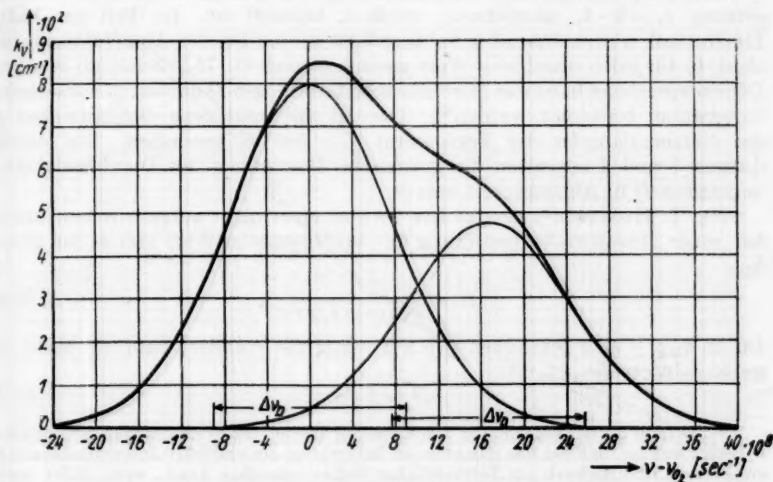
¹¹⁾ A. C. G. Mitchell u. M. W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Kap. III u. IV, Cambridge 1934.

Tabelle 1

T °K	N cm^{-3}	$\Delta\nu_s$ sec^{-1}	$\Delta\nu_p$ sec^{-1}	$\Delta\nu_D$ sec^{-1}	k_p cm^{-1}	k_D cm^{-1}
NaD₁						
450	$7,15 \cdot 10^{11}$	$0,00_s \cdot 10^7$	$1,00_s \cdot 10^7$	$1,611 \cdot 10^9$	$3,92 \cdot 10^2$	$3,62_s \cdot 10^0$
500	$1,54 \cdot 10^{13}$	$0,07_s \cdot 10^7$	$1,07_s \cdot 10^7$	$1,698 \cdot 10^9$	$5,43 \cdot 10^2$	$4,95_s \cdot 10^1$
540	$6,43 \cdot 10^{13}$	$0,46 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	$1,765 \cdot 10^9$	$2,44 \cdot 10^4$	$2,97_s \cdot 10^2$
560	$1,432 \cdot 10^{14}$	$1,02 \cdot 10^7$	$2,02 \cdot 10^7$	$1,797 \cdot 10^9$	$3,92 \cdot 10^4$	$6,49_s \cdot 10^2$
NaD₂						
450	$7,15 \cdot 10^{11}$	$0,00_s \cdot 10^7$	$1,01 \cdot 10^7$	$1,613 \cdot 10^9$	$7,82 \cdot 10^2$	$7,22_s \cdot 10^0$
500	$1,054 \cdot 10^{13}$	$0,10_s \cdot 10^7$	$1,11 \cdot 10^7$	$1,700 \cdot 10^9$	$1,05 \cdot 10^4$	$9,89_s \cdot 10^1$
540	$6,43 \cdot 10^{13}$	$0,65 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^7$	$1,767 \cdot 10^9$	$4,30 \cdot 10^4$	$5,93_s \cdot 10^2$
560	$1,432 \cdot 10^{14}$	$1,45 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^7$	$1,799 \cdot 10^9$	$6,45 \cdot 10^4$	$1,29_s \cdot 10^3$

erhalten worden, die auf Angaben von W. Edmonson u. A. Egerton¹²⁾ und E. Thiele¹³⁾ beruht. Der Wert für die natürliche Linienbreite $\Delta\nu_N$ der D-Linien ist $1,00 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

Zwar besitzt Natrium nur ein Isotop mit der Massenzahl 23, aber sein Kernspin ist $\frac{3}{2} \hbar$. Deshalb zeigen die beiden Resonanzlinien eine Hyperfeinstrukturaufspaltung¹⁴⁾. Diese ist weder so klein, daß in befriedigender Näherung alle Komponenten zu einer Linie zusammengefaßt werden können und dann so gerechnet werden darf, als existiere nur eine unaufgespaltene Linie, noch ist sie so groß, daß es erlaubt ist, jede einzelne Komponente getrennt zu behandeln. Doch liegen bei der NaD₁-Linie je 2 und bei der NaD₂-

Abb. 3. k_v für NaD₂ ($T = 560^\circ \text{K}$)

¹²⁾ W. Edmondson u. A. Egerton, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 520, 533 (1927).

¹³⁾ E. Thiele, Ann. Physik (5) **14**, 937 (1932).

¹⁴⁾ H. A. Bauer, Grundlagen der Atomphysik (2. Auflage), S. 192, Wien 1943.

Linie je 3 Komponenten verhältnismäßig dicht beieinander, so daß sie jedenfalls ohne größeren Fehler jeweils zu einer resultierenden Komponente zusammengefaßt werden können. Ihr Abstand $\Delta\nu_H$ wird zweckmäßigerweise berechnet, indem die relativen Intensitäten der einzelnen (2 bzw. 3) Komponenten als Gewichte bei der Bestimmung der Lage der resultierenden Komponenten herangezogen werden. Dann ergibt sich $\Delta\nu_H = 1,833 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ für NaD_1 und $\Delta\nu_H = 1,665 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ für NaD_2 .

Das Verhältnis der Intensitäten der kurzwelligeren resultierenden Komponente zur langwelligeren Komponente ist in beiden Fällen 3:5. Abb. 2 zeigt als Beispiel den Verlauf von k_ν für die NaD_2 -Linie bei $T = 560^\circ \text{ K}$. Da sich sowohl die Doppler- als auch die Stoßbreite mit der Temperatur ändert, müßte für jede Temperatur die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten gesondert berechnet werden. Nun ist aber $\Delta\nu_D \sim \sqrt{T}$; deshalb ändert sich die Doppler-Breite in kleineren Temperaturbereichen nur wenig. Dagegen ist $\Delta\nu_S \sim N$ und damit näherungsweise proportional $\exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$. Eine Temperaturänderung wirkt sich also (von einer gewissen Temperatur ab) auf die Linienflügel besonders stark aus. Diese beiden Tatsachen müssen berücksichtigt werden, wenn auf Grund einer für eine bestimmte Temperatur berechneten Kurve $D = D(q)$ das Durchlässigkeitsvermögen einer Natrium-Dampfschicht ermittelt werden soll, die sich auf einer anderen Temperatur befindet.

b) Das Durchlässigkeitsvermögen $D(q)$

Mittels Gl. (2,3) läßt sich das Durchlässigkeitsvermögen D unter der Voraussetzung $\varepsilon_\nu = \varepsilon \cdot k_\nu$ ausrechnen, wenn k_ν bekannt ist. Im Fall der NaD -Linien muß, wie in Abschnitt 2a dargelegt worden ist, der Absorptionskoeffizient k_ν für jeden einzelnen ν -Wert gesondert nach Gl. (2,7) ermittelt werden. Dementsprechend kann das Durchlässigkeitsvermögen D nur durch numerische Integration berechnet werden¹⁵⁾. Das ist für zahlreiche Schichtdicken q des Natriumdampfes der Temperatur $T = 560^\circ \text{ K}$ geschehen. Die Abbildungen 3 und 4 enthalten die graphische Darstellung des Durchlässigkeitsvermögens D in Abhängigkeit von q .

Wie T. Holstein⁵⁾ gezeigt hat, ist (bei einer nicht aufgespaltenen Linie) bei reiner Doppler-Verbreiterung der asymptotische Wert von D für große $k_D q$

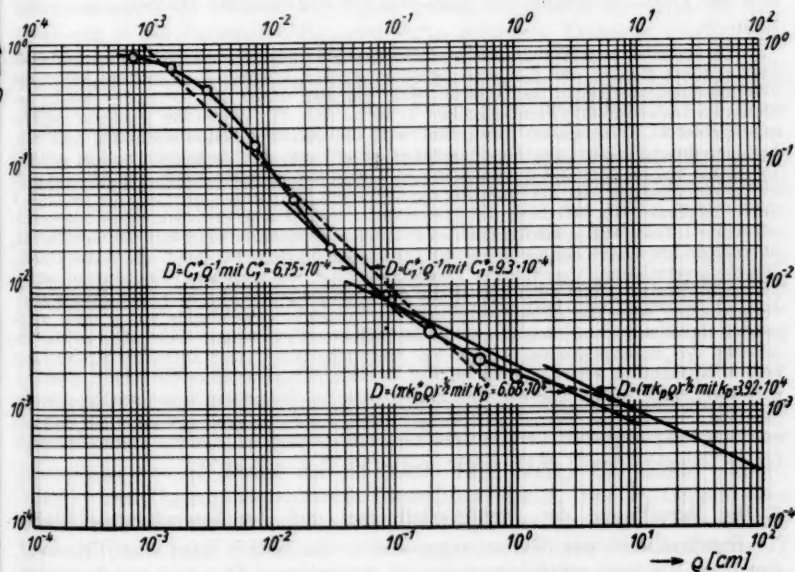
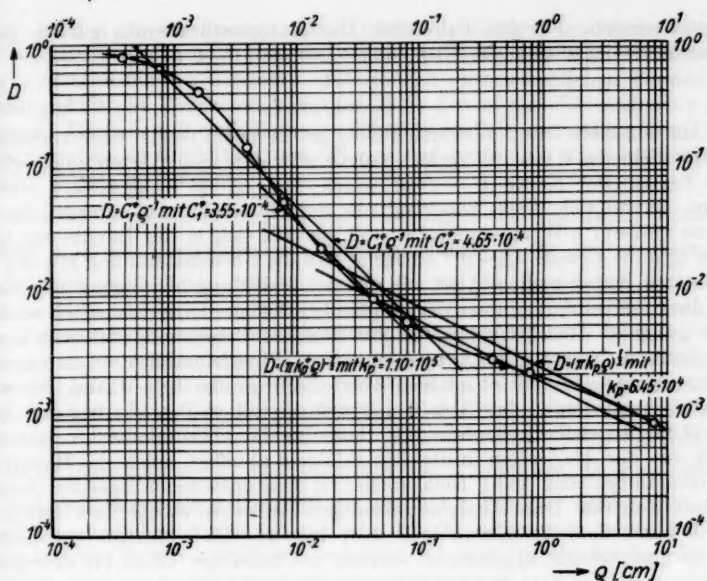
$$D = \frac{1}{k_D q (\pi \ln k_D q)^{1/2}} \quad (2,9)$$

Da $(\ln k_D q)^{1/2}$ sich gegenüber $k_D q$ nur wenig mit q ändert, kann für nicht zu große q -Intervalle

$$D \approx C_1/q \quad (2,10)$$

¹⁵⁾ Es muß bei der Berechnung von kleineren Werten des Durchlässigkeitsvermögens beachtet werden, daß bei der numerischen Integration ein endlicher Integrationsbereich erfaßt wird und dadurch ein beträchtlicher Fehler entstehen kann, wenn nicht noch die Integration über die zunächst nicht berücksichtigten Bereiche $(-\infty \text{ bis } \omega_n \text{ und } \omega_n \text{ bis } +\infty)$ nachgeholt wird. Das ist leicht möglich, da für $|\omega| > 6$ statt Gl. (2,7) in sehr guter Näherung gilt:

$$k(\omega) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \frac{k_D}{\omega^2}.$$



gesetzt werden. Für den Fall reiner Dämpfungsverbreiterung gilt für große optische Schichtdicken die Gleichung:

$$D = \frac{1}{(\pi k_p \varrho)^{1/2}}. \quad (2,11)$$

Aus den Abb. 3 und 4 ist ersichtlich, daß in einem Gebiet noch verhältnismäßig kleiner ϱ -Werte, die jedoch bereits mittleren $k_D \varrho$ -Werten entsprechen, der Verlauf der Kurve $D = D(\varrho)$ durch $D = C_1^* \cdot \varrho^{-1}$ angenähert werden kann. Wenn sich diese Näherung nur auf ein schmaleres Intervall bereits etwas größerer ϱ -Werte erstrecken soll, so läßt sich in der Darstellung $\lg D$ über $\lg \varrho$ die Gerade $D \sim \varrho^{-1}$ so legen, daß die Übereinstimmung mit der berechneten Kurve recht gut ist, wie aus der Abbildung hervorgeht. Die Werte für die Konstante C_1^* können der graphischen Darstellung entnommen werden; eine geeignete Gleichung für ihre unmittelbare Berechnung läßt sich wegen der Zusammensetzung der D -Linien aus den Hyperfeinstruktur-Komponenten nicht angeben. Im Gebiet großer ϱ -Werte (sehr großer $k_D \varrho$ -Werte), das etwa an der Grenze des in den Abb. 3 und 4 dargestellten Bereichs beginnt, kann Gl. (2,11) angewandt werden. Da dort das Durchlässigkeitsvermögen nur noch von der Absorption in den Linienflügeln abhängt, spielt die Hyperfeinstrukturaufspaltung keine Rolle mehr. In dem dazwischenliegenden Bereich ändert sich das Durchlässigkeitsvermögen teilweise weniger als mit $\varrho^{-1/2}$. Doch kann dort die Kurve $\lg D$ über $\lg \varrho$ mit hinreichender Genauigkeit durch eine Gerade angenähert werden, die auch der Gl. (2,11) entspricht. Dabei muß aber statt k_p , das sich nach Gl. (2,4b) berechnen läßt, k_p^* eingesetzt werden, dessen Größe nur der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens von der Schichtdicke entnommen werden kann.

Wie der errechnete Verlauf des Durchlässigkeitsvermögens zustande kommt, soll noch kurz erörtert werden. Bei kleineren optischen Dicken (kleinen $k_D \varrho$ -Werten) hängt das Durchlässigkeitsvermögen fast ausschließlich von dem durch den Doppler-Effekt bestimmten Linienverlauf (Frequenzgebiet I) ab (s. Abb. 1). Wegen der geringen im Frequenzgebiet II auftretenden Absorption wird die dort einfallende Strahlung fast vollkommen durchgelassen; aber ihre Intensität ist so klein, daß sie trotzdem nicht mit der Intensität des im Gebiet I durchgelassenen Lichts konkurrieren kann. Wenn nun ϱ so weit angewachsen ist, daß die Intensität des Lichts mit Frequenzen innerhalb des Gebietes I durch die Absorption bereits so stark geschwächt wird, daß sie etwa von derselben Größe ist wie die Intensität des durchgelassenen Lichts mit Frequenzen innerhalb des Gebietes II, übernimmt allmählich das Gebiet II die entscheidende Rolle für den Verlauf des Durchlässigkeitsvermögens D bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke ϱ . Zunächst nimmt D jedoch in diesem Gebiet noch sehr wenig mit wachsendem ϱ ab; bei reiner Dämpfungsverbreiterung wäre die Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens von ϱ noch maßgeblich durch die Absorption innerhalb des Gebietes I bestimmt. Dort aber ist die Intensität des durchgelassenen Lichts bei Zugrundelegung einer Doppler-Effekt-Linie bereits beträchtlich schwächer als im Fall der dämpfungsverbreiterten Linie. Dementsprechend ergibt sich ein ϱ -Intervall, in dem sich das Durchlässigkeitsvermögen für die gesamte Linie weniger als mit $\varrho^{-1/2}$ ändert. Erst wenn ϱ so groß geworden ist, daß nur noch das Frequenzgebiet II von entscheidender Bedeutung ist, sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gl. (2,11) erfüllt und es ist $D = (\pi k_p \varrho)^{-1/2}$.

3. Die Berechnung der Dichteverteilungen und der Intensitätsverhältnisse

Entsprechend der früher angegebenen Methode¹⁾ wird das Prisma II, das dem Resonanzgefäß entspricht, in Teilprismen Π_{pq} mit quadratischen Grundflächen $F = s^2$ zerlegt. Als Seitenlänge s werden dabei 0,5 mm gewählt.

Dann können die zur Ermittlung der Dichteverteilungen benötigten Größen G^t berechnet werden (s. Anhang der vorangegangenen Arbeit¹⁾). Dabei werden die in verschiedenen ϱ -Bereichen auftretenden unterschiedlichen Formen der Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens D von der Schichtdicke ϱ verwendet. Darauf, daß sich diese möglichst lückenlos aneinanderfügen, muß besonders bei der Ermittlung von G^{00} geachtet werden, da sonst beträchtliche Fehler entstehen können.

Für die Berechnung der Dichteverteilungen der angeregten Natrium-Atome muß die Absorption pro Weglängeneinheit $\frac{dA}{d\varrho}$ für die eingestrahlte NaD₁- bzw. NaD₂-Linie bekannt sein. Sie hängt offensichtlich davon ab, welche Form und Breite die von der Lichtquelle ausgesandten D -Linien und die Absorptionslinien des Natrium-Dampfes in der Küvette besitzen. Den Berechnungen werden die Ergebnisse eigener Durchlässigkeitsmessungen⁴⁾ zugrunde gelegt. Doch dürfte auch eine etwas davon abweichende Abhängigkeit der Absorption von der Eindringtiefe des Primärlichtstrahls die Endresultate kaum merklich beeinflussen. Denn in den Gleichungssystemen treten Mittelwerte von $\frac{dA}{d\varrho}$ über Intervalle von 0,5 mm auf, da das Prisma II in Teilprismen mit einer Grundfläche von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ zerlegt wird. Auf dem Wege zwischen 0 und 0,5 mm wird bereits der weitaus größte Teil des eingestrahnten Lichts absorbiert; zwischen 0,5 und 1,0 mm beträgt die Absorption nur noch weniger als ein Zwanzigstel hiervon.

In den Tabellen 2a und b sind die den Berechnungen zugrunde gelegten relativen mittleren Dichten der Atome zusammengestellt, die durch die Einstrahlung in die Zustände $3^2P_{1/2}$ und $3^2P_{3/2}$ gelangen. Dabei ist $\tau \cdot s_{D1}^{00}$ (Einstrahlung: NaD₁) bzw. $\tau \cdot s_{D2}^{00}$ (Einstrahlung: NaD₂) gleich 1 gesetzt worden. Die Tabellen 2a und b zeigen gleichzeitig die relativen Dichteverteilungen der angeregten Atome für den Fall, daß keine Strahlungsdiffusion und keine Stöße stattfinden, die Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen zur Folge haben. In den Tabellen 3–5 sind die Ergebnisse der Berechnung der Dichte der angeregten Natrium-Atome unter Berücksichtigung der Ausbreitung der Resonanzstrahlung innerhalb des Dampfes und der Stöße zusammengestellt. Die einzelnen Quadrate, in die die Werte für n_{D1} (relative Dichte der Na-Atome im $3^2P_{1/2}$ -Zustand) und n_{D2} (relative Dichte der Na-Atome im $3^2P_{3/2}$ -Zustand eingetragenen sind, sollen die Grundflächen der Teilprismen darstellen. Zur Kennzeichnung des Mittelpunktes der quadratischen Grundflächen sind Zahlenpaare pq angegeben, die folgende Bedeutung haben: $(p + \frac{1}{2}) \cdot 0,5 \text{ mm}$ ist der Abstand x des Mittelpunktes des betreffenden Quadrats von der Mittelebene des Prismas II, das dem Resonanzgefäß entspricht, und $(q + \frac{1}{2}) \cdot 0,5 \text{ mm}$ der Abstand y des Mittelpunktes von der Stirnfläche von II, durch die der NaD₁- bzw. NaD₂- Lichtstrahl einfällt. Mit I_{D1} und I_{D2} sind die relativen Intensitäten der D₁- und D₂-Linie in dem Fluoreszenzlicht bezeichnet, das aus einem Zylinder kommt, der die Grundfläche df besitzt und sich in seiner Höhe von einer Seitenwand des Prismas II bis zur anderen erstreckt, und in das Raumwinkelement $d\omega$ fällt; die Mittellinie des Zylinders und des Raumwinkels $d\omega$, die „Beobachtungsgerade“,

Tabelle 2

Relative mittlere Dichte der durch die Einstrahlung der D_2 -Linie (a) bzw. der D_1 -Linie (b) angeregten Atome innerhalb der einzelnen Teilprismen

30	20	10	00	00	10	20	30
0	0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0	0
31	21	11	01	01	11	21	31
0	0	0,0383	0,0383	0,0383	0,0383	0	0
32	22	12	02	02	12	22	32
0	0	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	0	0
33	23	13	03	03	13	23	33
0	0	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0	0

a

20	10	00	00	10	20
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0
21	11	01	01	11	21
0	0,0497	0,0497	0,0497	0,0497	0
22	12	02	02	12	22
0	0,0205	0,0205	0,0205	0,0205	0

b

liegt parallel zur Stirnfläche von Π und besitzt von ihr einen Abstand y . Seine Größe ist in den Abbildungen durch die Angabe „ q “ gekennzeichnet, wobei q die bereits erläuterte Bedeutung besitzt, also $(q + \frac{1}{2}) \cdot 0,5 \text{ mm} = y$ ist.

Eine gewisse Ungenauigkeit der Werte, die für die Dichten der angeregten Atome berechnet worden sind, hat die Lösung des Systems der beiden gekoppelten Integralgleichungen mit Hilfe des numerischen Verfahrens zur Folge. Die Zerlegung des Prismas Π in Teilprismen kann nicht beliebig weit getrieben werden, da sonst die Zahl der algebraischen Gleichungen zu groß wird. Eine eingehende Prüfung der Genauigkeit aller Rechnungsgänge und die Berücksichtigung der Fehlergrenzen der einzelnen in die Rechnung eingehenden experimentell bestimmten physikalischen Größen führt zu der Feststellung, daß die Unsicherheit der Werte für die Dichten der angeregten Atome und die Intensitätsverhältnisse der Resonanzlinien bei $\pm 10\%$ liegt. Bei der Aufstellung des Systems der beiden gekoppelten Integralgleichungen ist vorausgesetzt worden, daß von den Atomen innerhalb eines Volumenelements unabhängig davon, welche spektrale

Tabelle 3

Stoßzahlen: $Z_{12} = 2,8 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$, $Z_{31} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$; Grundfläche: $0,3 \times 0,15 \text{ cm}^2$
 a) Einstrahlung: NaD_2 , b) Einstrahlung: NaD_1

0	n_{D2}	20	10	00	00	10	20	.0	
	n_{D1}	14,47	108,24	119,20	119,20	108,24	14,47	2,7238	I'_{D1}
	n_{D1}/n_{D2}	3,64	14,13	16,60	16,60	14,13	3,64	0,6286	I'_{D1}/I'_{D2}
0	n_{D2}	21	11	01	01	11	21	.1	
	n_{D1}	9,54	24,79	29,95	29,95	24,79	9,54	0,8951	I'_{D2}
	n_{D1}/n_{D2}	2,87	6,32	7,87	7,87	6,32	2,87	0,3711	I'_{D1}/I'_{D2}
0	n_{D2}	22	12	02	02	12	22	.2	
	n_{D1}	4,97	9,82	12,21	12,21	9,82	4,97	0,4050	I'_{D2}
	n_{D1}/n_{D2}	1,52	2,79	3,49	3,49	2,79	1,52	0,1813	I'_{D1}/I'_{D2}

a

0	n_{D1}	20	10	00	00	10	20	.0	
	n_{D2}	8,67	58,08	64,22	64,22	58,08	8,67	2,1079	I'_{D1}
	n_{D2}/n_{D1}	7,47	28,75	33,27	33,27	28,75	7,47	0,8821	I'_{D2}/I'_{D1}
0	n_{D1}	21	11	01	01	11	21	.1	
	n_{D2}	6,11	16,18	19,58	19,58	16,18	6,11	0,8590	I'_{D1}
	n_{D2}/n_{D1}	5,91	13,06	16,21	16,21	13,06	5,91	0,5106	I'_{D2}/I'_{D1}
0	n_{D1}	22	12	02	02	12	22	.2	
	n_{D2}	2,87	6,10	7,40	7,40	6,10	2,87	0,3628	I'_{D1}
	n_{D2}/n_{D1}	3,04	5,91	7,31	7,31	5,91	3,04	0,2454	I'_{D2}/I'_{D1}

b

Verteilung die aus der Resonanzlinie herausabsorbierte Strahlung besessen hat, stets wieder die gesamte Linie emittiert wird. Das trifft im Fall der vorherrschenden Doppler-Verbreiterung nur teilweise zu. Doch würde eine exaktere Behandlung des Problems zu große mathematische Schwierigkeiten mit sich bringen. Sie würde aber etwas kleinere Werte für die Dichten der angeregten Atome und die Intensitätsverhältnisse der Resonanzlinien liefern; doch dürften die Abweichungen nicht größer als 20% sein, wie sich aus entsprechenden Angaben von T. Holstein¹⁵⁾ schließen läßt, der ebenso wie L. M. Biberman¹⁶⁾ bei der Berechnung der Ausbreitung der Resonanzstrahlung auch von der vereinfachten Annahme ausgegangen ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

Wie der Vergleich der Tabellen 3–5 mit den Tabellen 2a und b deutlich zeigt, erhöht sich infolge der zahlreichen Reabsorptionen und Reemissionen der Resonanzstrahlung innerhalb des Dampfes die Dichte der Natrium-Atome in dem Zustand, in den sie durch die Einstrahlung gelangen, sehr stark und nimmt auch in den Gebieten beträchtliche Werte an, in denen sie sonst gleich Null wäre. In den Teilprismen in unmittelbarer Nähe der Stirnwand erreicht bei Einstrahlung der D_1 -Linie die Dichte n_{D1} das 60- bis 70fache des

¹⁵⁾ L. M. Biberman, J. exper. theor. Phys. USSR. 17, 416 (1947).

Tabelle 4

Stoßzahlen: $Z_{12} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$, $Z_{21} = 1,55 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$; Grundfläche: $0,3 \times 0,15 \text{ cm}^2$;
 a) Einstrahlung: NaD_2 . b) Einstrahlung: NaD_1 . c) Grundfläche: $0,4 \times 0,2 \text{ cm}^2$, Einstrahlung: NaD_2

n_{D_2}	20	10	00	00	10	20	.0	
	13,30	104,83	113,86	113,86	104,83	13,30	2,5955	I'_{D_2}
n_{D_1}	4,31	16,48	19,19	19,19	16,48	4,31	0,7356	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,324	0,157	0,168	0,168	0,157	0,324	0,283	I'_{D_1}/I'_{D_2}
n_{D_2}	21	11	01	01	11	21	.1	
	8,55	22,72	27,19	27,19	22,72	8,55	0,8103	I'_{D_2}
n_{D_1}	3,42	7,46	9,25	9,25	7,46	3,42	0,4398	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,400	0,328	0,340	0,340	0,328	0,400	0,543	I'_{D_1}/I'_{D_2}
n_{D_2}	22	12	02	02	12	22	.2	
	4,44	9,06	10,87	10,87	9,06	4,44	0,3644	I'_{D_2}
n_{D_1}	1,815	3,34	4,120	4,120	3,34	1,815	0,2161	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,409	0,369	0,379	0,379	0,369	0,409	0,593	I'_{D_1}/I'_{D_2}

a

n_{D_1}	20	10	00	00	10	20	.0	
	9,83	62,50	69,46	69,46	62,50	9,83	2,3065	I'_{D_1}
n_{D_2}	5,34	20,12	23,55	23,55	20,12	5,34	0,6241	I'_{D_2}
n_{D_2}/n_{D_1}	0,543	0,322	0,339	0,339	0,322	0,543	0,271	I'_{D_2}/I'_{D_1}
n_{D_1}	21	11	01	01	11	21	.1	
	7,02	18,06	22,20	22,20	18,06	7,02	0,9764	I'_{D_1}
n_{D_2}	4,26	9,31	11,52	11,52	9,31	4,26	0,3655	I'_{D_2}
n_{D_2}/n_{D_1}	0,607	0,516	0,519	0,519	0,516	0,607	0,374	I'_{D_2}/I'_{D_1}
n_{D_1}	22	12	02	02	12	22	.2	
	3,33	6,98	8,53	8,53	6,98	3,33	0,4190	I'_{D_1}
n_{D_2}	2,31	4,26	5,22	5,22	4,26	2,31	0,1811	I'_{D_2}
n_{D_2}/n_{D_1}	0,694	0,610	0,612	0,612	0,610	0,694	0,432	I'_{D_2}/I'_{D_1}

b

n_{D_2}	30	20	10	00	00	10	20	30	.0	
	4,23	14,23	105,46	114,48	114,48	105,46	14,23	4,23	2,0800	I'_{D_2}
n_{D_1}	1,65 ₇	4,83	16,81	19,50	19,50	16,81	4,83	1,65 ₇	0,5430	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,392	0,339	0,159	0,170	0,170	0,159	0,339	0,392	0,261	I'_{D_1}/I'_{D_2}
n_{D_2}	31	21	11	01	01	11	21	31	.1	
	4,13	9,71	23,54	28,07	28,07	23,54	9,71	4,13	0,6744	I'_{D_2}
n_{D_1}	1,79 ₄	4,01	7,99	9,74	9,74	7,99	4,01	1,79 ₄	0,3552	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,434	0,413	0,339	0,347	0,347	0,339	0,413	0,434	0,527	I'_{D_1}/I'_{D_2}
n_{D_2}	32	22	12	02	02	12	22	32	.2	
	3,08	5,81	10,48	12,42	12,42	10,48	5,81	3,05	0,3628	I'_{D_2}
n_{D_1}	1,35 ₃	2,43 ₃	4,22	5,06	5,06	4,22	2,43 ₃	1,35 ₃	0,2192	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,443	0,419	0,403	0,407	0,407	0,403	0,419	0,443	0,604	I'_{D_1}/I'_{D_2}
n_{D_2}	33	23	13	03	03	13	23	33	.3	
	1,78 ₄	3,23	5,17	6,01	6,01	5,17	3,20	1,78 ₃	0,1926	I'_{D_2}
n_{D_1}	0,81 ₄	1,42 ₃	2,10 ₃	2,46 ₄	2,46 ₄	2,10 ₄	1,42 ₃	0,81 ₄	0,1213	I'_{D_1}
n_{D_1}/n_{D_2}	0,456	0,446	0,407	0,410	0,410	0,407	0,446	0,456	0,630	I'_{D_1}/I'_{D_2}

c

Tabelle 5

Stoßzahlen: $Z_{12} = 1,52 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$, $Z_{21} = 0,95 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$; Grundfläche: $0,3 \times 0,15 \text{ cm}^2$
 a) Einstrahlung: NaD_2 , b) Einstrahlung: NaD_1

	20	20	00	00	10	20	.0	
n_{D2}	15,27	113,94	124,26	124,26	113,94	15,27	2,580	I'_{D2}
n_{D1}	3,14	11,51	13,48	13,48	11,51	3,14	0,5235	I'_{D1}
n_{D1}/n_{D2}	0,206	0,101	0,109	0,109	0,101	0,206	0,183	I'_{D1}/I'_{D2}
	21	11	01	01	11	21	.1	
n_{D2}	9,93	25,86	31,04	31,04	25,86	9,93	0,9310	I'_{D2}
n_{D1}	2,55	5,46	6,77	6,77	5,46	2,55	0,3252	I'_{D1}
n_{D1}/n_{D2}	0,257	0,211	0,218	0,218	0,211	0,257	0,349	I'_{D1}/I'_{D2}
	22	12	02	02	12	22	.2	
n_{D2}	5,19	10,44	12,55	12,55	10,44	5,19	0,4230	I'_{D2}
n_{D1}	1,365	2,495	3,07	3,07	2,495	1,365	0,1619	I'_{D1}
n_{D1}/n_{D2}	0,263	0,239	0,245	0,245	0,239	0,263	0,383	I'_{D1}/I'_{D2}

a

	20	10	00	00	10	20	.0	
n_{D1}	10,00	63,49	70,59	70,59	63,49	10,00	2,3444	I'_{D1}
n_{D2}	5,12	18,53	21,68	21,68	18,53	5,12	0,5828	I'_{D2}
n_{D2}/n_{D1}	0,512	0,292	0,307	0,307	0,292	0,512	0,248	I'_{D2}/I'_{D1}
	21	11	01	01	11	21	.1	
n_{D1}	7,13	18,37	22,60	22,60	18,37	7,13	0,9927	I'_{D1}
n_{D2}	4,15	8,93	11,05	11,05	8,93	4,15	0,3531	I'_{D2}
n_{D2}/n_{D1}	0,582	0,486	0,488	0,488	0,486	0,582	0,356	I'_{D2}/I'_{D1}
	22	12	02	02	12	22	.2	
n_{D1}	3,37	7,12	8,64	8,64	7,12	3,37	0,4249	I'_{D1}
n_{D2}	2,28	4,17	5,10	5,10	4,17	2,28	0,1780	I'_{D2}
n_{D2}/n_{D1}	0,677	0,586	0,590	0,590	0,586	0,677	0,419	I'_{D2}/I'_{D1}

b

Betrages, bei Einstrahlung der D_2 -Linie n_{D2} das 100- bis 125fache des Betrages, der sich ohne das Auftreten der Strahlungsdiffusion und der Übergänge zwischen den beiden Resonanzniveaus infolge von Stößen ergibt, wobei jedoch eine Änderung der Stoßzahlen sich nicht stark auf diese Werte auswirkt. Außerdem wird die Dichte der Atome in dem 3^2P -Zustand, in den sie nur durch Stöße gelangen können, so groß, daß sie teilweise sogar der Dichte der Atome in dem 3^2P -Zustand, in den die Absorption der eingestrahlten Linie führt, nahe kommen oder sie geringfügig übertreffen. Wenn nur die durch die Einstrahlung bedingte Dichteverteilung (Tabelle 2a bzw. b) vorläge, also keine Strahlungsdiffusion stattfände, so wäre das nicht der Fall, da die Stoßzahlen noch zu klein sind. Durch die Erhöhung der Dichten n_{D1} bzw. n_{D2} nimmt aber die Häufigkeit der Stoßprozesse pro cm^3 und sec , die gleich $n_{D1} \cdot Z_{12}$ bzw. $n_{D2} \cdot Z_{21}$ ist, so stark zu, daß sie in dieselbe Größenordnung wie die Häufigkeit der Anregungen durch die Einstrahlung kommt. Dann besitzt auch die Intensität der nicht eingestrahlten Dublett Komponente eine solche Größe, daß diese experimentell bestimmt werden kann.

Die Tabellen 3—5 lassen alle erkennen, daß die relativen Intensitäten des senkrecht zum anregenden Strahl beobachteten D_1 - und D_2 -Fluoreszenz-

lichts mit wachsendem Abstand y der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand der Küvette stark abnehmen. Die Intensitätsverhältnisse $\eta_I = I'_{D_1}/I'_{D_2}$ und $\eta_{II} = I'_{D_2}/I'_{D_1}$ wachsen zunächst stark, dann aber immer schwächer mit y an. Ein Vergleich der Tabellen 4b und c zeigt, daß bei einer Vergrößerung der Grundfläche des Resonanzgefäßes die Werte von I'_{D_1} und I'_{D_2} abnehmen und die η -Werte für weitere Entfernungen von der Stirnwand der Küvette merklich zunehmen. In Tabelle 6 sind noch einmal sämtliche η -Werte, die

Tabelle 6

Grundfläche [cm ²]	0,30 × 0,15				0,40 × 0,20	0,30 × 0,15	
Z_{21} [sec ⁻¹]	1,4 · 10 ⁵		1,55 · 10 ⁵			0,95 · 10 ⁵	
Z_{12} [sec ⁻¹]	2,8 · 10 ⁵		1,9 · 10 ⁵			1,52 · 10 ⁵	
Einstrahlung	NaD ₂	NaD ₁	NaD ₂	NaD ₁	NaD ₂	NaD ₂	NaD ₁
y [cm]	η_I	η_{II}	η_I	η_{II}	η_I	η_I	η_{II}
0,025	0,26	0,42	0,28	0,27	0,26	0,18	0,25
0,075	0,41	0,59	0,54	0,37	0,53	0,35	0,36
0,125	0,45	0,68	0,59	0,43	0,60	0,38	0,42
0,175					0,63		

sich bei den verschiedenen zugrunde gelegten Stoßzahlen ergeben haben, in Abhängigkeit von y zusammengestellt. Es zeigt sich, daß für $Z_{12} = 2 \cdot Z_{21}$ $\eta_I \approx 0,65 \cdot \eta_{II}$, für $Z_{12} = 1,2 \cdot Z_{21}$ $\eta_I \approx 1,4 \cdot \eta_{II}$ und für $Z_{12} = 1,6 \cdot Z_{21}$ η_I nur wenig kleiner als η_{II} ist, wobei in den beiden letzten Fällen die Werte für $y = 0,025$ cm außer Betracht bleiben sollen. Dieser Zusammenhang zwischen den Stoßzahlen und den η -Werten ändert sich selbstverständlich mit der Temperatur des Natrium-Dampfes und der Größe der Grundfläche des Resonanzgefäßes.

Aus den diskutierten Ergebnissen geht deutlich hervor: Ein exakter Vergleich zwischen der Theorie und dem Experiment ist nur dann möglich, wenn die Dichteverteilungen der angeregten Atome in Abhängigkeit von zwei Koordinaten und die Intensitätsverhältnisse η_I und η_{II} der D -Linien im Fluoreszenzlicht in Abhängigkeit vom Abstand der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand des Resonanzgefäßes berechnet und dementsprechende Messungen durchgeführt werden.

5. Die Berechnung der Stoßzahlen

Falls nicht die Intensitätsverhältnisse der D -Linien bei vorgegebenen Stoßzahlen ermittelt werden sollen, sondern wenn sie unter gewissen Versuchsbedingungen gemessen worden sind und auf Grund der experimentellen Ergebnisse die Stoßzahlen bestimmt werden sollen, kann das mit der bisher angewandten Methode in folgender Weise geschehen: Es werden Kurvenscharen $\eta_I(y)$ und $\eta_{II}(y)$ für verschiedene vorgegebene Werte von Z_{12} und Z_{21} berechnet und diese mit den Meßergebnissen verglichen. Wie an anderer Stelle⁴⁾ auf Grund des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts nachgewiesen wird, sind die Stoßzahlen Z_{12} und Z_{21} nicht voneinander unabhängig. In dem für die

Messungen überhaupt nur in Frage kommenden Temperaturbereich muß Z_{12} 1,7 bis 2,0mal so groß wie Z_{21} sein. Da der angegebene Weg zur Ermittlung der Stoßzahlen jedoch mit einem sehr großen Arbeitsaufwand verbunden ist, soll das Problem noch einmal unter vereinfachenden Annahmen mit dem Ziel behandelt werden, Gleichungen zu erhalten, die die Intensitätsverhältnisse als Funktionen der Stoßzahlen und diese explizit als Funktionen der Intensitätsverhältnisse wiedergeben. Falls die Genauigkeit der mit diesen Gleichungen berechneten Stoßzahlen nicht als ausreichend angesehen wird, können dann noch mit Hilfe des zuerst beschriebenen Verfahrens bessere Werte ermittelt werden.

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde ein System von zwei „Bilanzgleichungen“ für die Dichten n_1 und n_2 der Atome in den beiden angeregten Zuständen 1 und 2 aufgestellt, wobei die Einstrahlung in den Zustand 1 führt, während die Atome nur durch Stoßprozesse in den Zustand 2 gelangen können. Wenn Z_1 die Zahl der Stöße pro sec und Atom im Zustand 1 angibt, bei denen ein Übergang in den Zustand 2 erfolgt, und dementsprechend mit Z_2 die Stoßzahl für Übergänge vom Zustand 2 zum Zustand 1 bezeichnet wird, wenn weiter s_1 gleich der Zahl der Atome ist, die pro sec und cm³ durch die Einstrahlung in den angeregten Zustand 1 gelangen, so erhält man für den stationären Fall:

$$-\frac{1}{\tau_1} n_1 - Z_1 n_1 + Z_2 n_2 + s_1 = 0, \quad (5,1a)$$

$$-\frac{1}{\tau_2} n_2 - Z_2 n_2 + Z_1 n_1 = 0. \quad (5,1b)$$

Ist die Dampfdichte so gering, daß die Fluoreszenzstrahlung ohne Reabsorption das Resonanzgefäß verlassen kann, so ist $\tau_1 = \tau_2$ gleich der mittleren Lebensdauer τ der Resonanzzustände der Alkali-Atome. Wenn aber zahlreiche Reabsorptionen und Reemissionen des Fluoreszenzlichts innerhalb des Gases stattfinden, wenn also — etwas lax ausgedrückt — ein eingestrahktes Lichtquant erst von Atom zu Atom wandert, bevor es den Alkalidampf wieder verläßt, so befindet sich während der gesamten Zeit seines Aufenthalts im Dampf jeweils ein Atom im angeregten Zustand. Es ist offensichtlich möglich, den Vorgang rechnerisch so zu behandeln, als befinde sich das Lichtquant während der ganzen Zeit bei einem Atom; die freie Flugdauer ist um Größenordnungen kleiner und braucht deshalb nicht in Betracht gezogen zu werden. Demnach kann eine „scheinbare Lebensdauer“ eingeführt werden, die gleich der „effektiven Abklingdauer“ ist, die man bei einer Unterbrechung der Einstrahlung beobachtet. Da bei gleicher Schichtdicke das Absorptionsvermögen für die beiden Resonanzlinien der Alkaliatome eine unterschiedliche Größe besitzt, ist auch die „scheinbare Lebensdauer“ oder „effektive Abklingdauer“ in beiden Fällen verschieden. Es sollen jetzt die „Bilanzgleichungen“ (5,1a) u. (5,1b) zugrunde gelegt werden. Dann müssen für τ_1 und τ_2 die „scheinbaren Lebensdauern“ der angeregten Zustände eingesetzt werden. Dadurch wird der Einfluß der Strahlungsdiffusion berücksichtigt, wenn auch nur in einer gröberen Näherung. Denn tatsächlich bilden sich ja bestimmte Verteilungen der Dichten n_1 und n_2 innerhalb des Alkalidampfes aus, wie aus den in Abschnitt 3 angegebenen Beispielen deutlich hervorgeht. Hier aber wird mit mittleren Dichten gerechnet, indem die Vorgänge durch die Gln.

(5,1a) und (5,1b) so beschrieben werden, als ob überhaupt keine Ausbreitung der Resonanzstrahlung stattfände, aber längere Lebensdauern der angeregten Zustände vorlägen. Bei ihrer Berechnung müssen dann auch die Form des Resonanzgefäßes und die Lage des anregenden Strahls innerhalb desselben wenigstens näherungsweise berücksichtigt werden.

T. Holstein¹⁷⁾ hat Gleichungen abgeleitet, nach denen die „effektive Abklingdauer“ für zwei bestimmte Formen des Gasvolumens, in dem die Ausbreitung der Resonanzstrahlung vor sich geht, berechnet werden kann, die in zwei Dimensionen unendlich ausgedehnte Schicht der Dicke $2d$ und den in seiner Höhe sich von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckenden Zylinder mit dem Radius R . Die Dichte der angeregten Atome ist in beiden Fällen nur von einer Koordinate abhängig; bei der Schicht ist die Dichteverteilung zu deren Mittelebene symmetrisch, beim Zylinder radialsymmetrisch. Die „effektive Abklingdauer“ ergibt sich dementsprechend als Funktion von d bzw. von R . Sie nimmt außerdem bei den verschiedenen Arten der Linienverbreiterung unterschiedliche Werte an. Holstein hat bei seinen Berechnungen die Formen der Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens D von der Schichtdicke ϱ zugrunde gelegt, die sich für große optische Dicken bei reiner Doppler-Verbreiterung [$D_D(\varrho)$, Gl. (2,9)] und bei reiner Dämpfungsverbreiterung [$D_P(\varrho)$, Gl. (2,11)] ergeben.

Bei reiner Doppler-Verbreiterung ist

$$\text{für die Schicht} \quad \tau_{\text{eff}} = \frac{\tau \cdot k_D d (\pi \ln k_D d)^{1/2}}{0,938} = \frac{\tau}{0,938 \cdot D_D(d)} \quad (5,2a)$$

$$\text{und für den Zylinder} \quad \tau_{\text{eff}} = \frac{\tau \cdot k_D R (\pi \ln k_D R)^{1/2}}{1,60} = \frac{\tau}{1,60 \cdot D_D(R)}, \quad (5,2b)$$

bei reiner Dämpfungsverbreiterung

$$\text{für die Schicht} \quad \tau_{\text{eff}} = \frac{\tau \cdot (\pi k_P d)^{1/2}}{0,813} = \frac{\tau}{0,813 \cdot D_P(d)} \quad (5,3a)$$

$$\text{und für den Zylinder} \quad \tau_{\text{eff}} = \frac{\tau \cdot (\pi k_P R)^{1/2}}{1,115} = \frac{\tau}{1,115 \cdot D_P(R)}. \quad (5,3b)$$

Es gilt also sowohl für die Schicht als auch für den Zylinder die Relation

$$\tau_{\text{eff}} = B \cdot \tau \cdot [D(\varrho)]^{-1}, \quad (5,4)$$

wobei für ϱ die halbe Dicke d der Schicht bzw. der Radius R des Zylinders eingesetzt werden muß und B eine Konstante von der Größenordnung 1 ist, die für beide Formen des Gasvolumens verschieden ist und außerdem von der Art der Linienverbreiterung abhängt.

Wenn man „effektive Abklingdauern“ für den Zylinder mit dem Radius R berechnet, der gleich der halben Breite x_m des Prismas II ist, das dem Resonanzgefäß entspricht, so dürfte man brauchbare Werte für die „scheinbaren Lebensdauern“ τ_1 und τ_2 in den Gln. (5,1a) und (5,1b) erhalten. Die

¹⁷⁾ T. Holstein, Physic. Rev. 83, 1159 (1951).

Formeln für die in zwei Dimensionen unendlich ausgedehnte Schicht ($d = x_m$) müßten offensichtlich zu hohe Werte liefern. Wie in Abschnitt 2 ausführlich erörtert worden ist, muß im Fall der Natrium-Resonanzlinien wegen der Hyperfeinstruktur das Durchlässigkeitsvermögen für verschiedene Schichtdicken durch numerische Integration ermittelt werden. Für einen bestimmten Bereich ergibt sich näherungsweise $D = C_1^* \cdot \varrho^{-1}$; diese Abhängigkeit kann als Näherung im Fall der Doppler-Verbreiterung [s. Gl. (2,10)] angesehen werden. Dann sollte in Gl. (5,4) für B etwa $1/1,60$ Gl. (5,2b) einzusetzen sein. In dem Bereich, in dem näherungsweise $D = (\pi k_p^* \varrho)^{-1/2}$ ist, sollte entsprechend Gl. (5,3b) $B \approx 1/1,115$ gesetzt werden. Aus den Gln. (5,1a) und (5,1b) ergibt sich:

$$\eta_I = \frac{I'_{D1}}{I'_{D2}} = \frac{\tau_{D2} Z_{21}}{1 + \tau_{D1} Z_{12}}, \quad (5,5a)$$

$$\eta_{II} = \frac{I'_{D2}}{I'_{D1}} = \frac{\tau_{D1} Z_{12}}{1 + \tau_{D2} Z_{21}}. \quad (5,5b)$$

Mit Hilfe dieser Relationen sind für $T = 560^\circ \text{K}$ und $R = 0,15 \text{ cm}$ die Intensitätsverhältnisse der D-Linien für die oben vorgegebenen Stoßzahlen berechnet und in der Tabelle 7 zusammengestellt worden. Die berechneten η -Werte sollten für solche Abstände y der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand des Prismas II gültig sein, die ungefähr gleich $R/2 = x_m/2$ sind; genauere Angaben lassen sich selbstverständlich bei den oben durchgeführten Vereinfachungen nicht machen.

Tabelle 7

Näherung	Z_{12} sec ⁻¹	Z_{21} sec ⁻¹	τ_{D1} sec	τ_{D2} sec	η_I	η_{II}
$D \sim \varrho^{-1}$	$2,8 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$4,23 \cdot 10^{-6}$	0,37	0,39
$D \sim \varrho^{-1/2}$			$2,84 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	0,29	0,52
Mittelwert					0,33	0,46
$D \sim \varrho^{-1}$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,55 \cdot 10^5$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$4,23 \cdot 10^{-6}$	0,46	0,26
$D \sim \varrho^{-1/2}$			$2,84 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	0,38	0,34
Mittelwert					0,42	0,30
$D \sim \varrho^{-1}$	$1,52 \cdot 10^5$	$0,95 \cdot 10^5$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$4,23 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,24
$D \sim \varrho^{-1/2}$			$2,84 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	0,25	0,32
Mittelwert					0,28	0,28

Vergleicht man zunächst die Quotienten der unter den verschiedenen Bedingungen, aber mit ein und denselben Stoßzahlen errechneten η_I - und η_{II} -Werte, so zeigt sich, daß sie bei der der Doppler-Verbreiterung entsprechenden Näherung am größten und bei der der Dämpfungsverbreiterung entsprechenden Näherung am kleinsten sind. Die Werte für η_I/η_{II} , die aus der Tabelle 6 für $y = 0,075 \text{ cm}$ zu entnehmen sind, liegen dazwischen. Das ist folgendermaßen zu erklären: Aus den Gln. (5,5a) und (5,5b) ergibt sich, solange noch $(1 + \tau_{D2} Z_{21})/(1 + \tau_{D1} Z_{12})$ etwa gleich 1 ist,

$$\eta_I/\eta_{II} = \frac{\tau_{D2}}{\tau_{D1}} \cdot \frac{Z_{21}}{Z_{12}}.$$

Der Quotient ist also dann proportional τ_{D2}/τ_{D1} . Für die Näherung $D \sim \varrho^{-1}$ ist dieses Verhältnis ungefähr 2:1, für die Näherung $D \sim \varrho^{-1/2}$ aber nur etwa

1,3:1. Bei der Berechnung der Intensitätsverhältnisse in Abschnitt 3 ist der tatsächliche Verlauf des Durchlässigkeitsvermögens in Abhängigkeit von ϱ möglichst genau berücksichtigt worden, der für kleinere optische Dicken dem bei reiner Doppler-Verbreiterung entspricht. Es liegt nahe, die Mittelwerte der mit $D \sim \varrho^{-1}$ und $D \sim \varrho^{-1/2}$ für ein und dieselben Stoßzahlen erhaltenen η_I - und η_{II} -Werte zu bilden oder zunächst die mit $D \sim \varrho^{-1}$ und $D \sim \varrho^{-1/2}$ erhaltenen Werte von τ_{D1} und τ_{D2} zu mitteln und dann die η_I - und η_{II} -Werte nach den Gln. (5,5a) und (5,5b) zu berechnen, was fast zu den gleichen Ergebnissen führen muß, wie sich zeigen läßt. Die dann auftretenden Quotienten η_I/η_{II} stehen im Einklang mit denen, die aus der Tabelle 6 für $y = 0,075$ cm zu errechnen sind. Daß die Mittelwertbildung zu der Übereinstimmung geführt hat, dürfte dadurch bedingt sein, daß bei der zugrunde gelegten Dampftemperatur $\varrho = x_m = R$ zwar schon im Bereich der Näherung $D \sim \varrho^{-1/2}$ liegt, aber noch in der Nähe der Grenze des Bereichs der Näherung $D \sim \varrho^{-1}$. Für x_m -Werte innerhalb dieses Bereichs ist selbstverständlich eine Korrektur überflüssig. Ist aber x_m schon so groß, daß es tief in den Bereich mit $D \sim \varrho^{-1/2}$ fällt, so müßte die Berichtigung, die zur Berücksichtigung der andersartigen Abhängigkeit $D(\varrho)$ bei kleineren Schichtdicken vorgenommen werden muß, kleiner sein als die, zu der die Mittelwertbildung führt.

Die Mittelwerte von η_I bzw. η_{II} (Tabelle 7) liegen bei ein und denselben Stoßzahlen alle unter den Werten für $y = 0,075$ cm, die nach der genaueren Methode erhalten worden sind (Tabelle 6). Es war nicht zu erwarten, daß bei der Berechnung der η -Werte auf Grund der Bilanzgleichungen (5,1a) und (5,1b) und den Näherungen zur Bestimmung der „scheinbaren Lebensdauern“ eine bessere Übereinstimmung erzielt werden konnte. Dadurch, daß bei der numerischen Lösung der Integralgleichungen die Dichten der angeregten Atome innerhalb der Teilprismen als konstant betrachtet werden mußten, können eventuell für die Dichten und die Intensitätsverhältnisse etwas zu große Werte herausgekommen sein; der Fehler liegt aber bestimmt unter 10%. Zieht man diese Möglichkeit in Betracht, so sind die Werte von η_I und η_{II} in Tabelle 7 doch immer noch zu niedrig. Man muß also bei der Berechnung der Intensitätsverhältnisse mit Hilfe der Gln. (5,5a) und (5,5b) Fehlergrenzen von etwa 25% in Kauf nehmen. Bei Dampftemperaturen und Breiten des Resonanzgefäßes, bei denen $D(x_m)$ nicht gerade in dem Übergangsgebiet zwischen den beiden Näherungen $D \sim \varrho^{-1}$ und $D \sim \varrho^{-1/2}$ liegt, dürfte die Genauigkeit der Berechnungen größer sein¹⁸⁾.

Aus der Gln. (5,5a) und (5,5b) ergibt sich für die Stoßzahlen:

$$Z_{12} = \frac{1}{\tau_{D1}} \frac{1 + \eta_I}{\frac{1}{\eta_{II}} - \eta_I}, \quad (5,6a)$$

$$Z_{21} = \frac{1}{\tau_{D2}} \frac{1 + \eta_{II}}{\frac{1}{\eta_I} - \eta_{II}}. \quad (5,6b)$$

¹⁸⁾ In Betracht gezogen werden muß auch hier die in Abschnitt 3 erwähnte Abweichung, die sich dadurch ergibt, daß T. Holstein¹⁷⁾ die vereinfachende Annahme gemacht hat, daß von den Atomen innerhalb eines Volumenelements unabhängig davon, welche spektrale Verteilung die aus einer Resonanzlinie herausabsorbierte Strahlung besessen hat, stets wieder die gesamte Linie emittiert wird.

Wenn auch hier etwa mit derselben Unsicherheit der Ergebnisse gerechnet werden muß, die für die η -Werte abgeschätzt worden ist, so geben doch diese Gleichungen die Stoßzahlen explizit als Funktionen der Intensitätsverhältnisse η_I und η_{II} wieder und erlauben so eine schnelle Auswertung von Meßreihen. Eine Verbesserung der Werte für die Stoßzahlen kann dann eventuell noch durch Anwendung der exakteren, oben beschriebenen Methode vorgenommen werden.

6. Zusammenfassung

Die Dichteverteilungen der Natrium-Atome in den beiden 3^2P -Zuständen und das Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht bei Einstrahlung einer D-Linie in ein Resonanzgefäß sind für bestimmte Bedingungen nach einer in einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ entwickelten Methode berechnet worden. Hierzu sind für die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen infolge von Stößen Werte vorgegeben worden, von denen man erwarten kann, daß sie etwa den tatsächlichen entsprechen. Die Ergebnisse vermitteln ein anschauliches Bild des Einflusses der Strahlungsdiffusion auf die Dichteverteilungen. Die berechneten Intensitätsverhältnisse können zu einem Vergleich mit Meßwerten herangezogen werden, so daß dann Rückschlüsse auf die tatsächliche Größe der Stoßzahlen möglich sind. Schließlich sind noch Gleichungen abgeleitet worden, nach denen die Intensitätsverhältnisse η_I und η_{II} als Funktionen der Stoßzahlen Z_{12} und Z_{21} oder diese als Funktionen der Intensitätsverhältnisse näherungsweise berechnet werden können und die dementsprechend für die Auswertung von Meßreihen geeigneter sind als die genauere Methode, die einen sehr großen Arbeitsaufwand erfordert. Durch Vergleich von Werten, die sowohl in der einen als auch in der anderen Weise für die Intensitätsverhältnisse ermittelt worden sind, ist sichergestellt worden, daß die Benutzung der erwähnten Gleichungen zu brauchbaren Resultaten führt.

Herrn cand. math. F. Backs danke ich für seine Mitarbeit bei den umfangreichen numerischen Rechnungen, außerdem Frl. cand. rer. nat. E. Laux, Herrn cand. rer. nat. W. Tausendfreund und Herrn H. Findeis für ihre Hilfe bei der Lösung der Gleichungssysteme.

Berlin N 4, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1955.

Stöße mit Natrium-Atomen in einem der beiden 3^2P -Zustände

Von R. Seiwert

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Das Intensitätsverhältnis der *D*-Linien im Fluoreszenzlicht bei Einstrahlung einer der beiden Dublett Komponenten in reinen Natrium-Dampf wurde in Abhängigkeit von der Temperatur des Dampfes gemessen. Gleichartige Versuche wurden an einem Natrium-Kalium-Dampfgemisch durchgeführt. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurden die Querschnitte für Stöße, bei denen Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen stattfinden, unter Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion berechnet. Außerdem wurden die Querschnitte derartiger Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen auf Grund der Messungen abgeschätzt, die Lochte-Holtgreven an Natrium-Dampf-Argon-Gemischen durchgeführt hat. Die Auswertung ergab, daß die Querschnitte der Stöße zwischen Natrium-Atomen, bei denen die erwähnten Übergänge auftreten, nur etwa um einen Faktor 2 bis 3 größer sind als die derartiger Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen oder Natrium- und Kalium-Atomen.

1. Einführung

Wird in Natrium-Dampf genügend großer Dichte eine der beiden *D*-Linien eingestrahlt, so treten beide Dublett Komponenten im Fluoreszenzlicht auf. Diese Beobachtung wurde bereits 1914 von R. W. Wood¹⁾ gemacht. Später untersuchte er zusammen mit F. L. Mohler²⁾ den Effekt noch einmal genauer, kam aber auch dabei nur zu halbquantitativen Ergebnissen. W. Lochte-Holtgreven³⁾ führte 1928 neben seinen Messungen des Intensitätsverhältnisses der *D*-Linien bei Zusatz von Fremdgasen auch noch einen Versuch an reinem Natrium-Dampf durch. Das dabei erhaltene Ergebnis steht im Widerspruch zu den Resultaten von Wood und Mohler. Während diese bei Einstrahlung der D_2 -Linie ein Intensitätsverhältnis $\eta_1 = I_{D_1}/I_{D_2} \approx 0,2$ erst bei einer Dichte⁴⁾ von $2,3 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm³ fanden, wurde es von Lochte-Holtgreven bereits bei einer Dichte von $4 \cdot 10^{13}$ Atomen/cm³ beobachtet.

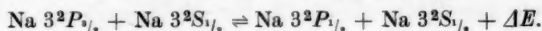
¹⁾ R. W. Wood, Philos. Mag. **27**, 1018 (1914).

²⁾ R. W. Wood u. F. L. Mohler, Physic. Rev. (2) **11**, 70 (1918).

³⁾ W. Lochte-Holtgreven, Z. Physik **47**, 362 (1928).

⁴⁾ Die Worte „Dichte“ und „Dampfdichte“ werden in dieser Arbeit mit der Bedeutung „Teilchendichte“ (Zahl der Atome pro cm³) verwendet.

Als Ursache für das Auftreten der nicht eingestrahnten Dublettkomponente im Fluoreszenzlicht müssen Stoßprozesse angesehen werden, die durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden können:



Dabei ist ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden 3^2P -Niveaus; sie beträgt $2,13 \cdot 10^{-3}$ eV.

Das Ziel der eigenen Untersuchungen war es nun, die Diskrepanz zwischen den Meßergebnissen von Wood und Mohler einerseits und Lochte-Holtgreven andererseits zu klären und Querschnitte für die Stöße zu bestimmen, bei denen ein Übergang⁵⁾ zwischen den Resonanzniveaus stattfindet. Es mußte also das Intensitätsverhältnis η der D -Linien im Fluoreszenzlicht bestimmt werden, wobei eine der beiden Dublettkomponenten in den Natrium-Dampf eingestrahlt wurde; seine Temperatur wurde in dem verhältnismäßig kleinen Intervall variiert, innerhalb dessen diese Messungen überhaupt nur möglich sind. Zur Ergänzung wurden auch derartige Untersuchungen an einem Natrium-Dampf—Luft-Gemisch und einem Natrium—Kalium-Dampfgemisch durchgeführt.

2. Die Abhängigkeit der Stoßquerschnitte von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner

Vor der Erörterung der Versuche soll kurz auf die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßquerschnitte eingegangen werden, damit später die Übereinstimmung zwischen den Erwartungen auf Grund der theoretischen Betrachtungen und den Meßergebnissen geprüft werden kann. Auf die Stoßprozesse, bei denen ein Übergang zwischen den beiden Resonanzniveaus stattfindet, läßt sich das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts anwenden, wenn vorausgesetzt wird, daß im Alkali-Dampf thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, daß also auch die Dichte der Atome in den angeregten Zuständen der Temperatur des Dampfes entspricht. Bei Fluoreszenzuntersuchungen trifft das offensichtlich nicht zu. Die Gleichung, die auf Grund des Prinzips für das Verhältnis der Querschnitte der in den beiden Richtungen verlaufenden Prozesse abgeleitet werden kann, besitzt jedoch nicht nur für den Gleichgewichtsfall Gültigkeit, denn jeder einzelne Stoßvorgang wird (bei nicht allzu hohen Dampfdichten) durch die Nachbaratome nicht beeinflusst. Das Verhältnis der beiden Stoßquerschnitte $q_{12} = q(2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2})$ und $q_{21} = q(2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2})$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie W der Relativbewegung der Stoßpartner kann analog zu den Untersuchungen von

⁵⁾ Hierbei wird die Möglichkeit eingeschlossen, daß das eine Natrium-Atom, das sich zunächst im angeregten Zustand befunden hat, in den Grundzustand übergeht, dafür aber das andere Natrium-Atom in den anderen angeregten Zustand kommt und damit eine Übertragung von Anregungsenergie zwischen den Stoßpartnern stattfindet. Bei den später erwähnten Stößen zwischen Natrium-Atomen in einem der beiden Resonanzniveaus mit Fremdgasatomen (Ar und K) treten nur Übergänge im strengen Sinne des Wortes auf, bei denen also ein und dasselbe Natrium-Atom von einem 3^2P -Zustand in den anderen gelangt.

O. Klein und S. Rosseland⁶⁾ über Stöße zwischen Atomen und freien Elektronen abgeleitet werden; es ergibt sich

$$q_{12}(W + \Delta E) = \frac{g_2}{g_1} \frac{W}{W + \Delta E} q_{21}(W), \quad (2,1)$$

wobei g_2 und g_1 die statistischen Gewichte des ${}^2P_{1/2}$ - und ${}^2P_{3/2}$ -Zustands sind und mit ΔE die Energiedifferenz der beiden Niveaus bezeichnet wird. Die Gleichung gilt auch für Stöße zwischen einem Alkaliatom und einem Fremdgasatom oder -molekül, bei denen Übergänge zwischen den beiden Resonanzniveaus stattfinden. Wegen der kleinen Energiedifferenz ΔE ($2,13 \cdot 10^{-3}$ eV bei Natrium) ist eine Umwandlung von Anregungsenergie in Schwingungs- oder Rotationsenergie des Moleküls nicht möglich.

Auf Grund der Energiebilanz der Stoßprozesse ergibt sich bereits, daß q_{12} nur dann größer als Null sein kann, wenn $W \geq \Delta E$ ist. Weitere Aussagen über die Abhängigkeit der Querschnitte von der Relativgeschwindigkeit v , der Stoßpartner lassen sich auf Grund von „halbklassischen“ Betrachtungen machen, wie H. S. W. Massey und E. H. S. Burhop⁷⁾ gezeigt haben. Ist v klein, so ist für die Elektronenbewegung innerhalb der Atome genügend Zeit vorhanden, sich der Störung anzupassen, und ein Übergang findet nicht statt. Wird die Linearausdehnung des Gebietes, in dem starke Wechselwirkungskräfte auftreten, mit a bezeichnet, so ist die Stoßdauer etwa a/v . Während dieser Zeit fluktuiert das System der beiden Stoßpartner zwischen dem Anfangszustand und einem zweiten Zustand, in dem die Anregungsenergie um einen Betrag ΔE von der im Anfangszustand verschieden ist, mit einer Frequenz von der Größenordnung $\Delta E/h$. Ist die Anzahl der Fluktuationen während der Stoßdauer groß, so sind die Bedingungen nahezu adiabatisch. Damit also die Wahrscheinlichkeit nicht zu klein ist, das System nach dem Stoß im anderen Zustand anzutreffen, muß

$$\Delta E \cdot a/h v \lesssim 1 \quad (2,2)$$

sein. Hieraus folgt, daß die Häufigkeit der Übergänge infolge von Stößen um so größer ist, je kleiner die Differenz der Anregungsenergie in den beiden Zuständen und je höher die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner ist. Bei sehr großen Werten von v , tritt der dem adiabatischen entgegengesetzte Grenzfall auf, worauf M. Born und J. Franck⁸⁾ hingewiesen haben. Die Atome fliegen dann derartig schnell aneinander vorbei, daß innerhalb der sehr kurzen Stoßdauer ein Übergang des Systems in den anderen Zustand nicht stattfinden kann.

Gewöhnlich ist a von der Größenordnung der Atomdimensionen; es besitzt aber gerade dann wesentlich höhere Werte, wenn eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorliegt. Das ist bei einer Energieübertragung zwischen solchen Niveaus der Fall, von denen optisch erlaubte Übergänge in das Grundniveau möglich sind. Die Wechselwirkungsenergie ist dann

$$U(R) \approx -\frac{\mu \cdot \mu'}{R^3} \quad (2,3)$$

⁶⁾ O. Klein u. S. Rosseland, Z. Physik 4, 46 (1921).

⁷⁾ H. S. W. Massey u. E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, S. 441f., Oxford 1952.

⁸⁾ M. Born u. J. Franck, Gött. Nachr. 1930, S. 77.

Dabei werden mit μ und μ' die den Übergängen zuzuordnenden Dipolmomente und mit R der Abstand der „Strahlungsdipole“ bezeichnet. Die Größe des Bereichs starker Wechselwirkung kann man dadurch abschätzen, daß man annimmt, an seiner Grenze sei der absolute Betrag der Wechselwirkungsenergie gleich der Energiedifferenz ΔE . Damit erhält man einen maximal zu erwartenden Stoßquerschnitt

$$q_{\max} \approx \pi \cdot (a/2)^2 \approx \pi \cdot \left(\frac{\mu \cdot \mu'}{\Delta E} \right)^{2/3}; \quad (2,3)$$

denn nicht alle Stöße, bei denen sich die Stoßpartner bis auf einen Abstand nähern, der gleich oder kleiner als $a/2$ ist, führen zu einer Energieübertragung weil die Wahrscheinlichkeit hierfür auch noch in der bereits erörterten Weise von der Relativgeschwindigkeit der am Prozeß beteiligten Atome abhängt. Eine strengere Behandlung des Problems⁹⁾¹⁰⁾ führt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen. Für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Stoßprozesse zwischen Natrium-Atomen ergibt sich für $a/2$ ein Wert von ungefähr $3 \cdot 10^{-7}$ cm und für q_{\max} etwa $3 \cdot 10^{-13}$ cm². Da bei $T = 550^\circ$ K die mittlere Relativgeschwindigkeit \bar{v} , gleich $1 \cdot 10^5$ cm · sec⁻¹ ist, erhält man für diese Temperatur $\Delta E \cdot a/h \bar{v} \approx 3$. Es darf also erwartet werden, daß Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen infolge von Stößen stattfinden, daß aber die entsprechenden Stoßquerschnitte beträchtlich unter dem abgeschätzten maximalen liegen.

Diese „halbklassischen“ Überlegungen haben bereits den charakteristischen Verlauf der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßquerschnitte ergeben: Für sehr kleine Relativgeschwindigkeiten haben diese den Wert Null und nach dem Durchlaufen eines Maximums gehen sie mit wachsendem v , wieder gegen Null. Durch die Gl. (2,1) ist außerdem das Verhältnis der Querschnitte $q_{12}(W + \Delta E)/q_{21}(W)$ für jeden Wert der kinetischen Energie der Relativbewegung genau festgelegt. In Abb. 1 ist $q_{21}(W)$ zwar willkürlich, aber den Resultaten der bisherigen Betrachtungen entsprechend vorgegeben und $q_{12}(W)$ nach Gl. (2,1) berechnet worden.

Für eine bestimmte Temperatur T des Alkali-Dampfes bzw. des Alkali-Dampf-Fremdgas-Gemisches lassen sich mit Hilfe folgender Gleichungen die Stoßquerschnitte $Q(T)$ und Stoßzahlen $Z(T)$ berechnen:

$$Q(T) = \int_0^\infty q(W) f_T(W) dW \quad (2,4)$$

⁹⁾ H. Kallmann u. F. London, Z. physik. Chem. (B) 2, 207 (1928).

¹⁰⁾ E. C. G. Stueckelberg, Helv. phys. Acta 5, 370 (1932).

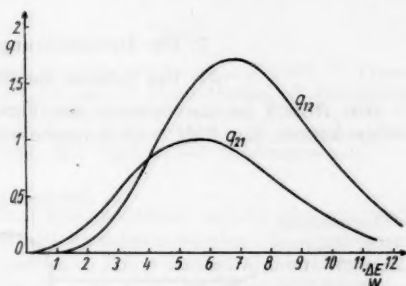


Abb. 1. $q = q(W)$. $q_{21}(W)$ ist vorgegeben und $q_{12}(W)$ nach Gl. (2,1) mit $q_2/q_1 = 2$ berechnet worden

und

$$Z(T) = N \sqrt{\frac{2}{M}} \int_0^{\infty} q(W) \sqrt{W} f_T(W) dW. \quad (2,5)$$

Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei einer Temperatur T die kinetische Energie der Relativbewegung der Stoßpartner zwischen W und $W + dW$ liegt,

$$f_T(W) dW = \frac{2\sqrt{W}}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW. \quad (2,6)$$

(M reduzierte Masse der Stoßpartner, k Boltzmannsche Konstante, N Dichte der Atome im Grundzustand \approx Dampfdichte.)

Im ganzen gesehen haben $Q(T)$ und $Z(T)$ einen ähnlichen Verlauf mit steigendem T wie $q(W)$ mit wachsendem W , ebenso $\varepsilon(T) = Q_{12}(T)/Q_{21}(T)$ und $\zeta(T) = Z_{12}(T)/Z_{21}(T)$ wie $\varepsilon'(W) = q_{21}(W)/q_{21}(W)$. Aus den Gln. (2,4) bis (2,6) folgt, daß näherungsweise zwischen den Stoßquerschnitten und Stoßzahlen folgende Relation besteht:

$$Q(T) = \frac{Z(T)}{N \cdot \bar{v}_r} \quad \text{mit} \quad \bar{v}_r = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}. \quad (2,7)$$

3. Die Durchführung der Messungen

31. Das Schema der Versuchsanordnung

Aus Abb. 2 ist das Schema der Versuchsanordnung zu ersehen; Einzelheiten können der Abb. 3 entnommen werden.

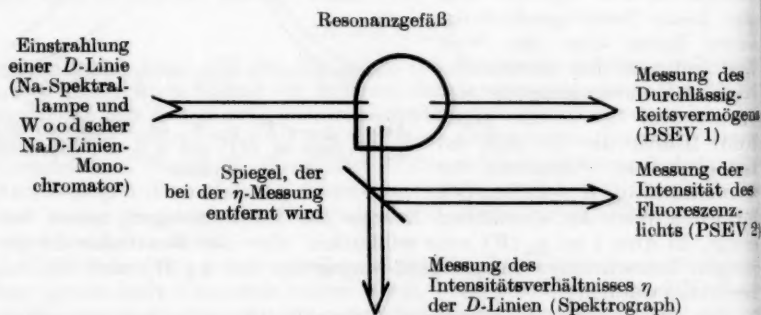


Abb. 2. Schema der Versuchsanordnung

Der Problemstellung entsprechend durchsetzte ein Strahl, in dem nur eine D -Linie enthalten war, das Resonanzgefäß. Dieses befand sich in einem Ofen, durch den die Temperatur und damit auch die Dichte des Natriumdampfes eingeregelt werden konnte. Das Fluoreszenzlicht wurde senkrecht zum anregenden Strahl mit Hilfe eines Spektrographen untersucht. Dabei

waren drei totalreflektierende Prismen derart angeordnet, daß eine waagrecht liegende Schicht des fluoreszierenden Natrium-Dampfes auf den senkrecht stehenden Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Hierdurch war es möglich, das Intensitätsverhältnis der beiden D -Linien in Abhängigkeit vom Abstand y der Volumenelemente von der Stirnwand der Küvette zu bestimmen, aus denen die Fluoreszenzstrahlung kam.

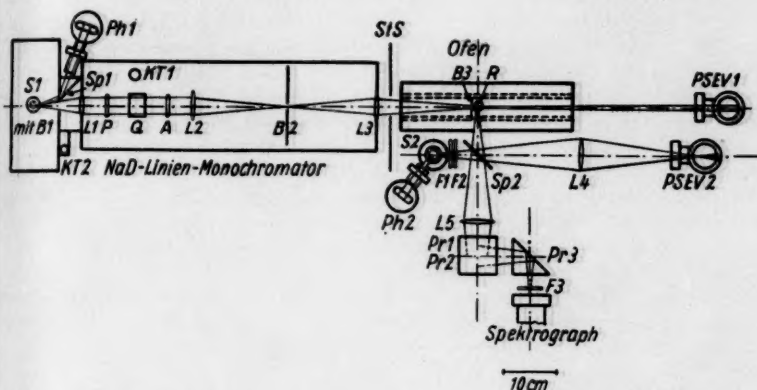


Abb. 3. Versuchsanordnung. A Analysator; $B1, B2, B3$ Blenden; $F1, F2, F3$ Filter; $KT1, KT2$ Kontaktthermometer; $L1, L2, L3, L4, L5$ Sammellinsen; P Polarisor; $Ph1, Ph2$ Photozellen; $Pr1, Pr2, Pr3$ totalreflektierende Prismen; $PSEV1, PSEV2$ Photokathoden-Sekundärelektronen-Vervielfacher; Q Quarzplatte; R Resonanzgefäß; $S1, S2$ Natrium-Spektrallampen; $Sp1, Sp2$ Spiegel; SLS Strahlungsschutz

Mittels eines Spiegels konnte das Fluoreszenzlicht auf die Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers¹¹⁾ umgelenkt werden. Es wurde dann die Intensität der spektral nicht zerlegten Fluoreszenzstrahlung innerhalb eines gewissen räumlichen Winkels bestimmt. Diese Messungen dienten der Kontrolle des Versuchsablaufs, lieferten darüber hinaus aber bereits wichtige Hinweise auf die Vorgänge innerhalb des Resonanzgefäßes.

Ein kleiner Teil des Lichts, das vom Natrium-Dampf in der Küvette durchgelassen wurde, fiel auf die Photokathode eines zweiten PSEV. Der Zweck dieser Durchlässigkeitsmessungen war zunächst, die Konstanz der Dampfdichte im Resonanzgefäß laufend zu überwachen. Kleinere Temperaturschwankungen haben bereits eine größere Änderung des durchgelassenen Lichtstroms zur Folge, da der Dampfdruck näherungsweise proportional $\exp(-A/kT)$ ist. So stellten die Bestimmungen der durchgelassenen Strahlung eine wertvolle Ergänzung der Messungen mit Hilfe der Thermoelemente dar. Außerdem konnte aus ihnen das Durchlässigkeitsvermögen der Natrium-Dampfschicht in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden, worauf in Abschnitt 35 noch näher eingegangen wird.

¹¹⁾ „Photokathoden-Sekundärelektronen-Vervielfacher“ wird weiterhin durch „PSEV“ abgekürzt.

32. Die Trennung der *D*-Linien

Als Lichtquelle diente eine Natrium-Spektrallampe; die Trennung der beiden Resonanzlinien erfolgte mit Hilfe eines Woodschen NaD-Linien-Monochromators¹²⁾.

Damit die Länge des Lichtweges in der Quarzplatte gerade so eingeregelt werden konnte, daß der erforderliche Gangunterschied zwischen den ordentlichen und außerordentlichen Strahlen auftrat, wurde die Quarzplatte um ihre optische Achse gedreht. Nach den Untersuchungen von E. Gaviola und P. Pringsheim¹³⁾ hat das zwangsläufig eine gewisse Unreinheit des vom Monochromator durchgelassenen Lichts zur Folge. Durch die Anbringung einer Blende unmittelbar vor dem Entladungsgefäß der Spektrallampe und die Verwendung einer nicht allzu kurzbrennweitigen Sammellinse wurde eine gute Parallelität des Lichts erreicht; mit Hilfe von zwei weiteren Blenden wurden gerade die Teile des Strahlenbündels ausgesondert, die in stärkerem Maße die zu unterdrückende *D*-Linie enthielten. Der geringe Anteil der zweiten Dublett Komponente an der Primäranregung der Natrium-Atome wurde durch besondere Messungen ermittelt und später bei der Berechnung der Stoßzahlen berücksichtigt. Der gesamte *D*-Linien-Monochromator war in einen Thermostaten eingebaut, so daß die Temperatur etwa auf $\pm 0,02^\circ \text{K}$ konstant gehalten wurde und sich eine Nachjustierung der Quarzplatte erübrigte, wie die Nachprüfungen in gewissen zeitlichen Abständen ergaben.

33. Resonanzgefäß, Ofen und Temperaturmessung

Da das Resonanzgefäß längere Zeit (etwa 100 Stunden) bei höheren Temperaturen der Einwirkung des Natrium-Dampfes ausgesetzt werden mußte, war es notwendig, die Küvette aus natriumfestem Glas herzustellen und auf die Anbringung optisch einwandfreier Planscheiben für die Einstrahlung und Beobachtung zu verzichten. Das natriumfeste Zweischichtenglas stand in Form von Rohren mit einem Außendurchmesser von etwa 14,5 mm zur Verfügung; erfahrungsgemäß ist es etwas schwieriger zu verarbeiten als die üblichen Glassorten. Versuche ergaben, daß es am zweckmäßigsten war, eine „rechtwinklige Ecke“ aus dem Rohr herauszublasen und es sonst möglichst unverändert zu lassen. So erhielt die Küvette den aus Abb. 2 ersichtlichen Querschnitt. Durch die eine Fläche der „Ecke“ erfolgte die Anregung und durch die andere die Beobachtung der Fluoreszenz. Das vom Natrium-Dampf durchgelassene Licht verließ das Resonanzgefäß an einer Stelle, an der das Glasrohr in seiner alten Form erhalten geblieben war. Zwar wären durch die Anbringung eines Woodschen Horns gewisse Reflexionen an den Wänden vermieden worden, aber die Durchlässigkeitsmessungen wären nicht mehr möglich gewesen. In ein Ansatzrohr wurde bei der Füllung der Küvette das Natrium-Metall destilliert. Dieses war vorher zahlreichen, sorgfältig durchgeführten Reinigungsprozessen¹⁴⁾ unterworfen worden; denn geringe Verunreinigungen können bereits zu wesentlichen Fälschungen der Versuchs-

¹²⁾ R. W. Wood, *Philos. Mag.* **27**, 524 (1914).

¹³⁾ E. Gaviola u. P. Pringsheim, *Z. Physik* **78**, 211 (1932).

¹⁴⁾ L. Dunoyer, *Le Radium* **9**, 1 (1912); E. von Angerer, *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen*, S. 1ff., Braunschweig 1952.

ergebnisse führen, wie die Experimente von Wood und Mohler²⁾ und die Messungen von Lochte-Holtgreven³⁾ ergeben haben.

Das Innenrohr des waagerecht angeordneten, etwa 35 cm langen Ofens trug eine bifilare Heizwicklung. In der Mitte war eine Blende eingekittet, die mit einer Halterung für die Küvette versehen war. Die rechteckige Öffnung der Blende (Breite: 2 mm, Höhe: 5 mm) konnte in waagerechter Richtung verschoben werden, so daß der Abstand des anregenden Strahls von der Wand des Resonanzgefäßes, durch die beobachtet wurde, verändert werden konnte. Im Innenrohr befand sich ein Quarzfenster (8 mm Durchmesser) für die Untersuchung des Fluoreszenzlichts senkrecht zum anregenden Strahl. Die Temperatur des Natrium-Dampfes wurde während der Versuche laufend mit Hilfe von Thermoelementen überwacht, die in die dafür vorgesehenen Vertiefungen des Resonanzgefäßes eingekittet waren; bei kleinen Temperaturänderungen wurde die Heizstromstärke nachgeregelt. So konnte die Temperatur während der meistens eine Stunde dauernden Spektalaufnahmen im Mittel konstant gehalten werden. Die größten während dieser Zeit aufgetretenen Abweichungen waren selbst bei den höchsten Versuchstemperaturen stets kleiner als 1°K .

34. Der Versuchsablauf

Insgesamt wurden etwa 20 Versuchsreihen an reinem Natrium-Dampf, an einem Natrium—Kalium-Dampfgemisch und an einem Natrium-Dampf—Luft-Gemisch durchgeführt, von denen sich jede über etwa 36 Stunden erstreckte. Der Ablauf jeder Versuchsreihe vollzog sich derart, daß zunächst die Temperatur innerhalb des Resonanzgefäßes schrittweise gesteigert und dann wiederum herabgesetzt wurde und dabei abwechselnd Fluoreszenzuntersuchungen mit dem Spektrographen und dem PSEV und gleichzeitig Durchlässigkeitsmessungen durchgeführt wurden. Die beiden PSEV wurden wiederholt auf die Änderung ihrer Empfindlichkeit hin überprüft und die Intensität des von der Natrium-Spektrallampe ausgesandten Lichts ständig kontrolliert. Durch die Gesamtheit aller Messungen war die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse gewährleistet.

Damit alle Spektalaufnahmen einer Versuchsreihe mit einer Platte bewältigt werden konnten, wurde diese jeweils um 1,5 mm in der Kassette verschoben. Dementsprechend lagen sämtliche Aufnahmen der *D*-Linien in einer Reihe nebeneinander; dadurch wurde die Photometrierung sehr erleichtert. Diese erfolgte mittels eines Zeiß-Schnellphotometers; dabei wurde die Schwärzung an mehreren Stellen der Spektrallinien bestimmt, die verschiedenen Abständen y der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand der Küvette zugeordnet werden konnten. Die für die Auswertung erforderlichen Schwärzungskurven wurden auf Grund von Eichaufnahmen gewonnen. Diese wurden vor oder nach jeder einzelnen Versuchsreihe mit Hilfe einer zweiten Natrium-Spektrallampe durchgeführt; dabei befanden sich ein Interferenzfilter, das nur für die *D*-Linien durchlässig war, ein Graufilter, das die Intensität etwa auf die maximal auftretende Intensität der Fluoreszenzstrahlung herabsetzte, und ein auswechselbares Graufilter, durch das der Lichtstrom stufenweise in bekanntem Maße geschwächt werden konnte, im Strahlengang.

35. Durchlässigkeitsmessungen

Zur vollständigen Beschreibung der Versuchsbedingungen gehört eine Angabe über die Form der anregenden D -Linien. Hierauf kann aus der Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens des im Resonanzgefäß befindlichen Natrium-Dampfes von seiner Temperatur geschlossen werden. Die Form und Breite der Absorptionslinien ist durch die Temperatur des gesättigten Natrium-Dampfes genau bestimmt und kann nach einem früher erörterten Verfahren¹⁵⁾ berechnet werden. Der Natrium-Dampfdruck der Spektrallampe im Betriebszustand beträgt etwa 10^{-5} at¹⁶⁾ und entspricht damit einer Temperatur von etwa 550° K. Die Doppler-Breite der Hyperfeinstrukturkomponenten der von der Lichtquelle ausgestrahlten D -Linien war also in dem Temperaturbereich, in dem die wesentlichen Fluoreszenzuntersuchungen durchgeführt wurden, nur wenig größer oder gleich der der Hyperfeinstrukturkomponenten der Absorptionslinien. Die Eigendruckbreite ist bei den entsprechenden Dampfdichten nach K. Watanabe¹⁷⁾ und H. M. Foley¹⁸⁾ etwa von der Größe der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu_N$. Da die Spektrallampen zur Inangsetzung der Metaldampfentladung eine Argon-Grundgasfüllung zwischen 10 und 20 Torr besitzen, muß nach W. Schütz¹⁹⁾ die Stoßbreite infolge des Fremdgaszusatzes zwischen 13 und 26 $\Delta\nu_N$ liegen. Das Intensitätsverhältnis der von der Spektrallampe emittierten D -Linien sollte entsprechend den statistischen Gewichten der beiden 3^2P -Zustände 2:1 sein. Die Messungen ergaben aber 1,2:1. Die Erklärung hierfür ist in dem Auftreten zahlreicher Reabsorptionen und Reemissionen der Resonanzstrahlung innerhalb des Natrium-Dampfes zu suchen, in dem ein gewisses Temperaturgefälle zu den Außenwänden hin vorhanden ist. Hierdurch entsteht auch eine Selbstumkehr der Linien. Daß diese tatsächlich vorhanden war, geht aus den Durchlässigkeitsmessungen, die gleichzeitig mit den Fluoreszenzuntersuchungen in der in Abschnitt 34 geschilderten Weise durchgeführt worden sind, sehr deutlich hervor. Das Durchlässigkeitsvermögen D war für die D -Linien bei einer Dampfdichte $N = 1,045$ Atome/cm³ etwa um eine Zehnerpotenz größer als es in dem Fall zu erwarten ist, wenn die eingestrahlte Linie und die Absorptionslinie in ihrer Form und Breite übereinstimmen. In einem verhältnismäßig weiten Bereich zeigen die Kurven für das Durchlässigkeitsvermögen in Abhängigkeit von der Dampfdichte einen Verlauf, der etwa durch die Relation $D = \beta(\pi k_P \varrho)^{-1/2}$ wiedergegeben werden kann; dabei wird mit k_P der für die Absorptionslinie berechnete Absorptionskoeffizient¹⁵⁾ in der Linienmitte und mit ϱ die Dicke der Gasschicht bezeichnet. Die Gleichung besitzt bei großen optischen Dicken Gültigkeit, wenn die zu absorbierende Linie und die Absorptionslinie beide dämpfungsverbreitert sind und das Verhältnis ihrer Halbwertsbreiten gleich β ist. Für β ergibt sich aus den Meßkurven etwa der Wert 15, der auch wegen der Druckverbreiterung infolge der Grundgasfüllung der Spektrallampe zu erwarten ist.

¹⁵⁾ R. Seiwert, Ann. Physik (6) 18, 35 (1956).

¹⁶⁾ J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, S. 1556, Berlin 1949.

¹⁷⁾ K. Watanabe, Physic. Rev. 59, 151 (1941).

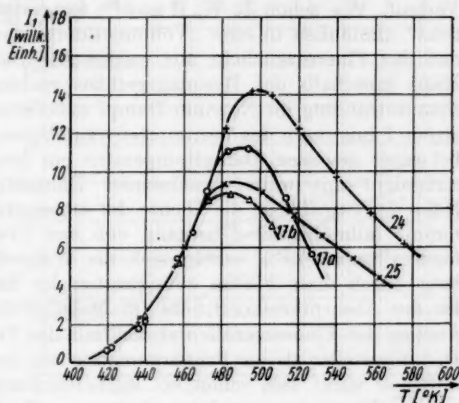
¹⁸⁾ H. M. Foley, Physic. Rev. 69, 616 (1946).

¹⁹⁾ W. Schütz, Z. Physik 45, 30 (1927).

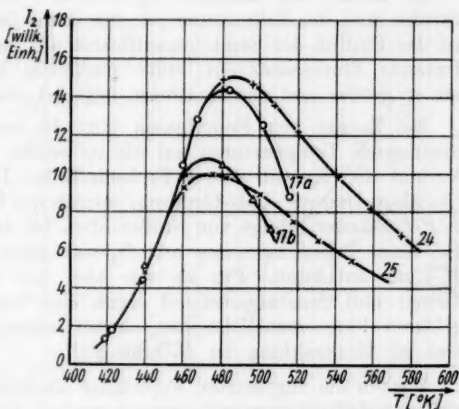
4. Messungen des Fluoreszenzlichtstroms mit dem PSEV

Mit einem PSEV wurde der spektral nicht zerlegte Fluoreszenzlichtstrom I , der aus einem an die Stirnwand der Küvette grenzenden Volumen kam und in einen bestimmten Raumwinkel fiel, gemessen. Aus den Ergebnissen kann bereits auf die Vorgänge im Natrium-Dampf geschlossen werden. In den Abb. 4a und 4b ist die Intensität des Fluoreszenzlichts bei Einstrahlung der D_1 - bzw. der D_2 -Linie in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Alle Meßkurven besitzen ein Maximum. Wenn die D_2 -Linie eingestrahlt wird, liegt dieses bei einer tieferen Temperatur als in dem Fall, wenn die D_1 -Linie zur Primäranregung benutzt wird. Die Lage des Maximums ist weiter von dem Abstand x_m der Mittelebene des anregenden Strahls von der Wand des Resonanzgefäßes abhängig, durch die beobachtet wird. Mit abnehmendem x_m verschiebt sich das Maximum nach höheren Temperaturen und die maximale Intensität des gemessenen Fluoreszenzlichts wird größer.

Der Anstieg des Fluoreszenzlichtstroms mit wachsender Temperatur T ist folgendermaßen zu verstehen: Bei einer Erhöhung von T steigt die Dampfdichte in der Küvette; damit wächst die Absorption, und die Dichte der angeregten Natrium-Atome nimmt zu. Das hat zur Folge, daß die Intensität der Fluoreszenzstrahlung größer wird. Der verhältnismäßig steile Anstieg sollte so lange andauern, bis innerhalb des Volumens, das durch das Fenster im Innenrohr des Ofens beobachtet werden kann, der weitaus größte Teil des ein-



a)



b)

Abb. 4. Intensität des Fluoreszenzlichts in Abhängigkeit von der Temperatur des Natrium-Dampfes bei Einstrahlung der D_1 -Linie (a) bzw. der D_2 -Linie (b). Vers.-R. Nr. 24 ($x_m = 2,5$ mm) und Nr. 25 ($x_m = 5$ mm): reiner Natrium-Dampf; Vers.-R. Nr. 17a ($x_m = 3$ mm) und Nr. 17b ($x_m = 5$ mm): Natrium-Dampf—Luft-Gemisch

fallenden Lichts absorbiert wird. Dann dürfte I nur noch in immer schwächerem Maße anwachsen, bis keine merkliche Erhöhung der Zahl der angeregten Atome in dem erwähnten Volumen mehr möglich ist. Tatsächlich aber nimmt die Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtstroms von der Temperatur einen anderen Verlauf. Wie schon R. W. Wood²⁰⁾ festgestellt hat, geht die „Strahlfluoreszenz“ allmählich in eine „Volumenfluoreszenz“ über. Der Grund dafür ist, daß das Fluoreszenzlicht mit wachsender Dampfdichte in immer stärkerem Maße innerhalb des Resonanzgefäßes reabsorbiert wird und sich die Resonanzstrahlung im Natrium-Dampf ausbreitet. Damit sinkt aber der Lichtstrom I innerhalb des bestimmten räumlichen Winkels beträchtlich. Es muß bei einer gewissen Dampftemperatur ein Maximum von I auftreten. Weil außerdem mit weiter wachsender Dampfdichte gerade in unmittelbarer Nähe der Stirnfläche die Dichte der angeregten Atome sehr große Werte annimmt (allmählicher Übergang von der „Volumenfluoreszenz“ zur „Oberflächenfluoreszenz“), erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Ausstrahlung durch diese Fläche zuungunsten der Emission durch die Seitenwände. Da der Absorptionskoeffizient für NaD_2 größer ist als für NaD_1 , erfolgt der Anstieg des Fluoreszenzlichtstroms mit der Temperatur bei Einstrahlung der D_2 -Linie steiler als bei Primäranregung mit der D_1 -Linie, und die Strahlungsdiffusion wirkt sich schon bei kleineren Dampfdichten aus, so daß das erwähnte Maximum von I bei niedrigeren Temperaturen liegt.

Je kleiner der Abstand x_m zwischen der Mittelebene des anregenden Strahls und der Seitenwand ist, durch die beobachtet wird, um so geringer ist der Einfluß der Strahlungsdiffusion auf das durch diese Fläche hindurchtretende Fluoreszenzlicht; seine maximale Intensität ist dementsprechend um so größer und das Maximum liegt bei einer höheren Temperatur.

Bei Zusatz von Fremdgasen tritt die zweite Resonanzlinie bereits bei niedrigeren Temperaturen auf als im reinen Na-Dampf; dadurch wird der Verlauf der Kurven $I = I(T)$ beeinflusst. Bei der Versuchsreihe Nr. 17b (Natrium-Dampf—Luft-Gemisch) setzten die Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen infolge von Stößen etwa bei 460°K in merklichem Maße ein. Bei einer Primäranregung mit D_2 war dann im Fluoreszenzlicht auch die D_1 -Linie enthalten. Für sie war aber der Effekt der Strahlungsdiffusion kleiner und dementsprechend ergab sich bei denselben Temperaturen ein größerer Fluoreszenzlichtstrom als bei reinem Na-Dampf. Das Umgekehrte trat bei Einstrahlung der D_1 -Linie auf.

Wirken die zugesetzten Fremdgase löschend auf die Fluoreszenz, so muß sich das dadurch bemerkbar machen, daß die Kurven $I = I(T)$ steiler abfallen als bei reinem Na-Dampf. Auch das haben die Messungen für die Versuchsreihen Nr. 17a und 17b ergeben.

5. η -Messungen an reinem Natrium-Dampf

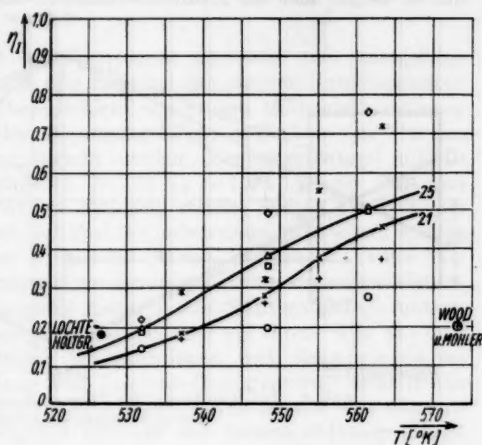
In den Abb. 5a und 5b sind die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen mit reinem Natrium-Dampf dargestellt; weitere Meßreihen befinden sich damit in Übereinstimmung. Bei der Reihe 21 hat der Abstand x_m der Mittelebene

²⁰⁾ R. W. Wood, Philos. Mag. **10**, 513, 521 (1905); **15**, 581 (1908); Physik. Z. **9**, 456 (1908).

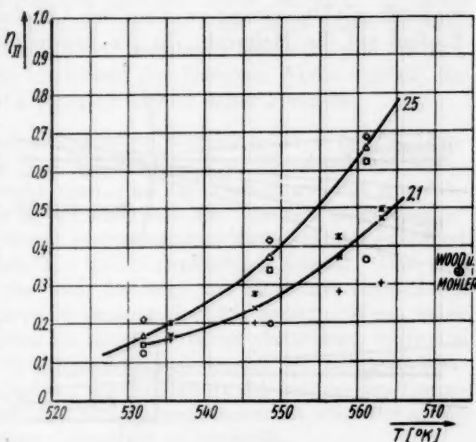
des anregenden Strahles von der Glaswand, durch die die Fluoreszenzstrahlung beobachtet worden ist, nur 2 mm und bei der Reihe 25 5 mm betragen. Für

die einzelnen Meßtemperaturen sind die Intensitätsverhältnisse für verschiedene Abstände y der „Beobachtungsgeralen“ von der Stirnwand angegeben. Es soll nun erörtert werden, aus welchen Volumelementen die Fluoreszenzstrahlung bei einem bestimmten y gekommen ist. Wenn die Mittelebene des anregenden Lichtstrahls scharf auf den Spektrographenspalt abgebildet wird, wie dies in Abb. 6 dargestellt ist, so entspricht dem Punkt P dieser Ebene ein ganz bestimmter Punkt P' des Spalts und diesem wiederum eine bestimmte Stelle der Spektrallinien auf der Photoplatte. Durch das Flächenelement bei P' geht aber nicht nur Fluoreszenzstrahlung aus dem Volumelement bei P , sondern aus einem Doppelkegel, dessen Spitze in P liegt und dessen Öffnungswinkel durch den Durchmesser der abbildenden Linse und ihren Abstand von P gegeben ist. Die Mittellinie des Doppelkegels wurde bisher stets als „Beobachtungsgerade“ bezeichnet.

Daß für die Intensitätsverhältnisse bei einer bestimmten Temperatur und damit bei einer bestimmten Dampfdichte um so höhere Werte gemessen worden sind, je größer der Abstand y der „Beobachtungsgeralen“ von der Stirnwand war, ist mit dem Auftreten der Strahlungsdiffusion zu erklären. Sie wurde bereits zur Deutung der Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen mit dem PSEV herangezogen. Je weiter die Volumen-



a)



b)

Abb. 5. Das Intensitätsverhältnis der D -Linien im Fluoreszenzlicht bei Einstrahlung der D_2 -Linie (a) bzw. der D_1 -Linie (b) in reinen Natrium-Dampf. Vers.-R. Nr. 21: $x_m = 2$ mm, $y = 1,0$ mm (+), 2,3 mm (x) und 3,4 mm (*); Vers.-R. Nr. 25: $x_m = 5$ mm, $y = 0,5$ mm (○), 1,7 mm (□), 2,5 mm (△) und 3,9 mm (◇).

elemente, aus denen die Fluoreszenzstrahlung kommt, von der Stirnwand entfernt sind, um so größer ist die Zahl ihrer Reabsorptionen und Reemissionen, um so länger also die „Aufenthaltsdauer“ der eingestrahnten Lichtquanten

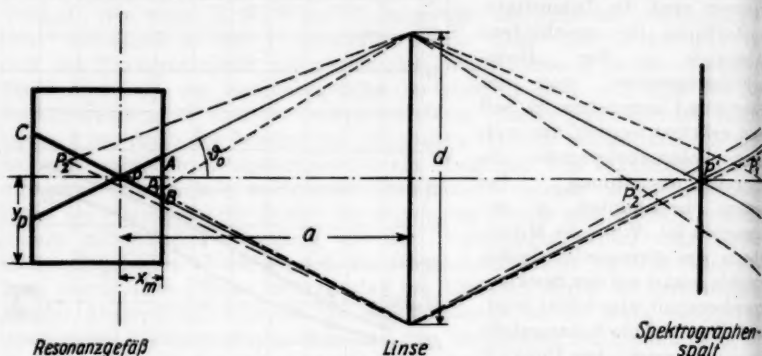


Abb. 6. Die Abbildung des fluoreszierenden Natrium-Dampfes auf den Spektrographenspalt

bei den Natrium-Atomen und um so höher auch die Wahrscheinlichkeit für Stöße mit Übergängen zwischen den 3^2P -Zuständen. Einen entsprechenden Einfluß auf die Meßwerte für die Intensitätsverhältnisse der D-Linien besitzt auch der Abstand x_m der

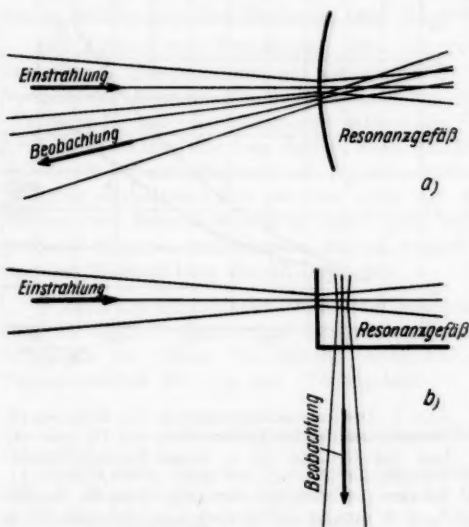


Abb. 7. Schema der Versuchsanordnungen von Wood und Mohler (a) und Lochte-Holtgreven (b)

Mittlebene des einfallenden Strahls von der Wand, durch die beobachtet wird, wie aus den Abb. 5a und 5b sehr deutlich hervorgeht. Da die Höhe h des anregenden Strahls bei den Versuchen erheblich größer oder doch wenigstens gleich x_m war, hatte eine nicht zu große Verschiebung der „Beobachtungsgeraden“ in vertikaler Richtung keine merkliche Änderung der Intensitätsverhältnisse zur Folge.

Ohne eine genaue Angabe der Bedingungen, unter denen die Intensitätsverhältnisse gemessen worden sind, ist also ein Vergleich der Meßwerte selbst bei einer bestimmten Natrium-Dampfdichte nicht möglich, da der Einfluß der Strahlungsdiffusion auf die Versuchsergebnisse bei unter-

schiedlichen geometrischen Verhältnissen sehr verschieden ist. Wenn dies in Betracht gezogen wird, kann der scheinbare Widerspruch zwischen den in Abschnitt 1 erwähnten Messungen von Wood und Mohler²⁾ und Lochte-Holtgreven³⁾ leicht erklärt werden.

Lochte-Holtgreven hat die Fluoreszenz senkrecht zum anregenden Strahl beobachtet (s. Abb. 7), wie dies auch bei den eigenen Untersuchungen geschehen ist. Dabei lag eine Dampfschicht von einigen Millimetern zwischen dem Strahl und der Wand des Resonanzgefäßes; außerdem war für das Fluoreszenzlicht eine Blende angebracht worden. Dementsprechend müßten die Meßergebnisse der Versuchsreihe Nr. 25 ($y = 2,5-3,9$ mm) mit dem Wert von Lochte-Holtgreven im Einklang stehen; das ist der Fall, wie aus Abb. 5a hervorgeht. Wood und Mohler haben dagegen in einem spitzen Winkel zur Einfallsrichtung des anregenden Strahls beobachtet. Daher kam der weitaus größte Teil des untersuchten Fluoreszenzlichts aus einem Gebiet, das der Stelle, an der das anregende Licht in den Natrium-Dampf eintrat, sehr nahe lag. Diese Resonanzstrahlung hatte aber auf ihrem Weg aus dem Resonanzgefäß wesentlich weniger Reabsorptionen und Reemissionen erlitten als die bei der Anordnung von Lochte-Holtgreven; deshalb war ihre Aufenthaltsdauer im Natrium-Dampf entschieden kleiner und dementsprechend die Chance für Übergänge zwischen den Resonanzniveaus infolge von Stößen viel geringer. Daraus folgt offensichtlich, daß dasselbe Intensitätsverhältnis, das von Lochte-Holtgreven schon bei $526,7^\circ$ K beobachtet wurde, von Wood und Mohler erst bei einer beträchtlich höheren Temperatur gefunden wurde. Die eigenen Messungen haben für $y = 0,5$ mm, also eine Beobachtung nahe der Stirnwand der Küvette, Werte ergeben, die den Ergebnissen von Wood und Mohler bereits näher kommen.

Vergleicht man nun die eingezeichneten Kurven $\eta_I(T) = I_{D1}/I_{D2}$ (Einstrahlung: NaD_2 ; s. Abb. 5a) und $\eta_{II}(T) = I_{D2}/I_{D1}$ (Einstrahlung: NaD_1 ; s. Abb. 5b) miteinander, so sieht man, daß ihr Verlauf anfangs ungefähr übereinstimmt, daß dann aber $\eta_{II}(T)$ innerhalb des von den Messungen erfaßten Temperaturbereichs weiterhin in wachsendem Maße ansteigt, während $\eta_I(T)$ einem Grenzwert zwischen 0,5 und 1 zuzustreben scheint. Daß dies tatsächlich der Fall ist, kann der Abb. 5a nicht mit Sicherheit entnommen werden, hat sich aber bei anderen Messungen deutlich gezeigt. Wenn keine Reabsorption des Fluoreszenzlichts im Natrium-Dampf stattfindet, sollte den statistischen Gewichten der 3^2p -Zustände entsprechend bei höheren Temperaturen das Intensitätsverhältnis η_I den Grenzwert 0,5 und η_{II} den Grenzwert 2 erreichen. Bei Auftreten der Strahlungsdiffusion ist aber für η_I ein höherer und für η_{II} ein niedrigerer Grenzwert zu erwarten.

In zwei vorangegangenen Arbeiten¹⁵⁾²¹⁾ sind vom Verfasser zwei Verfahren angegeben worden, nach denen die Stoßzahlen auf Grund der gemessenen Intensitätsverhältnisse unter Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion berechnet werden können. Es soll hier nur kurz darauf eingegangen werden. Wenn die Fluoreszenzstrahlung ohne Reabsorption das Resonanzgefäß verlassen kann, gelten in dem vorliegenden stationären Fall für Dichten der Alkali-Atome in den beiden Resonanzzuständen die folgenden „Bilanzgleichungen“, aus denen dann das Intensitätsverhältnis der beiden Dublett Komponenten leicht zu

²¹⁾ R. Seiwert, Ann. Physik (6) 17, 371 (1956).

ermitteln ist:

$$-\frac{1}{\tau_1} n_1 - Z_1 n_1 + Z_2 n_2 + s_1 = 0, \quad (5,1a)$$

$$-\frac{1}{\tau_2} n_2 - Z_2 n_2 + Z_1 n_1 = 0. \quad (5,1b)$$

Dabei ist

n_1 die Dichte der Atome im Zustand 1, in den die Atome durch die Einstrahlung der einen Resonanzlinie (1) kommen,

n_2 die Dichte der Atome im Zustand 2, in den die Atome durch Stöße aus dem Zustand 1 gelangen,

Z_1 und Z_2 die Stoßzahlen für Übergänge aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 und umgekehrt,

s_1 die Zahl der Atome pro cm^3 , die pro sec durch die Einstrahlung vom Grundzustand in den Zustand 1 übergehen,

τ_1 und τ_2 die mittleren Lebensdauern der angeregten Zustände 1 und 2.

Breitet sich die Resonanzstrahlung innerhalb des Dampfes aus, so müssen die Dichten der angeregten Atome als Funktionen der Koordinaten geschrieben und beide Gleichungen durch ein Glied ergänzt werden, durch das die Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung erfaßt wird. Es ergibt sich dann ein System von zwei gekoppelten Integralgleichungen für die Dichteverteilungen $n_1(x, y, z)$ und $n_2(x, y, z)$. Aus diesen können dann die Intensitätsverhältnisse der Dublett Komponenten im Fluoreszenzlicht berechnet werden. Wenn diese gemessen worden sind, so müssen verschiedene Wertepaare für die Stoßzahlen Z_1 und Z_2 vorgegeben und die berechneten Werte für die Intensitätsverhältnisse mit den Meßergebnissen verglichen werden. Da ein sehr großer Arbeitsaufwand erforderlich ist, um auf diese Weise die Stoßzahlen auf Grund der experimentellen Resultate zu bestimmen, soll bei der Auswertung der Versuche die andere Methode angewandt werden. Hierbei wird unmittelbar von den „Bilanzgleichungen“ (5,1a) und (5,1b) ausgegangen, aber für τ_1 und τ_2 werden nicht die mittleren Lebensdauern, sondern „scheinbare Lebensdauern“ der angeregten Zustände eingesetzt. Diese entsprechen den „mittleren Aufenthaltsdauern“ eines eingestrahnten Lichtquants der Resonanzfrequenz ν_1 bzw. ν_2 innerhalb des Dampfes und damit den „effektiven Abklingdauern“, die sich infolge der Strahlungsdiffusion für die beiden Dublett Komponenten ergeben.

T. Holstein²²⁾ hat für einen in seiner Höhe sich von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckenden Zylinder mit dem Radius R Gleichungen zur Berechnung der „effektiven Abklingdauer“ bei verschiedenen Arten der Linienverbreiterung abgeleitet. Es muß nun geprüft werden, wie diese zur Ermittlung der „scheinbaren Lebensdauern“ verwendet werden können. Wegen der starken Abnahme der Intensität des Fluoreszenzlichts mit der Vergrößerung des Abstandes y der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand sind überhaupt nur für ein kleines y -Intervall η -Messungen möglich. Die dort zu beobachtenden Intensitätsverhältnisse der D -Linien werden nur sehr wenig durch die Dichteverteilungen in Gebieten beeinflusst, die weiter von der Stirnwand entfernt sind, da in diesen die Dichten der Atome in den Zuständen 1 und 2 sehr gering sind und dementsprechend ihre Rückwirkung auf die näher an der Stirnwand liegenden Teile des Resonanzgefäßes durch die Strahlungsdiffusion klein ist. Sie sind auch von den Dichteverteilungen in den Gebieten des Resonanzgefäßes, die vom Beobachter aus gesehen weiter jenseits des anregenden Strahls liegen, wegen der starken Absorption und der dortigen geringen Dichte der angeregten Atome kaum abhängig. Dann kann man in gewisser Näherung eine Grundfläche der Breite $2x_m$ und der Länge x_m den Berechnungen zugrunde legen. Außerdem ist durchweg bei den Versuchen die halbe Höhe des anregenden Strahls $h/2 \geq x_m$, so daß man so rechnen darf, als erstreckte sich das Resonanzgefäß und der einfallende Lichtstrahl in ihrer Höhe von $-\infty$ bis $+\infty$, um näherungsweise die Dichteverteilung und die Intensitätsverhältnisse in der horizontalen Mittelebene des anregenden Strahls zu erhalten. Wenn man nun noch einen Schritt weitergeht und die rechteckige Grundfläche durch eine kreisförmige mit dem Radius $R = x_m$ ersetzt, so kann man die Gleichungen von Holstein benutzen. Man sollte dann erwarten, daß die berechneten Intensitätsverhältnisse für Abstände y der „Beobachtungsgeraden“ von der Stirnwand gelten, die etwa gleich $x_m/2$ sind. Tatsächlich

²²⁾ T. Holstein, Physic. Rev. **72**, 1212 (1947); **83**, 1159 (1951).

weichen die so ermittelten Intensitätsverhältnisse nicht wesentlich von denen ab, die das exakte Verfahren liefert, bei dem das System von zwei gekoppelten Integralgleichungen gelöst wird²³⁾.

Nach den Gleichungen

$$Z_{12} = \frac{1}{\tau_{D1}} \frac{(1 + \eta_I)}{\left(\frac{1}{\eta_{II}} - \eta_I\right)} \quad \text{und} \quad Z_{21} = \frac{1}{\tau_{D2}} \frac{(1 + \eta_{II})}{\left(\frac{1}{\eta_I} - \eta_{II}\right)}, \quad (5,2a \text{ u. } 5,2b)$$

die aus den Gln. (5,1a) u. (5,1b) folgen, lassen sich die Stoßzahlen unmittelbar aus den Meßergebnissen für die Intensitätsverhältnisse berechnen.

In Tabelle 1 sind die Stoßquerschnitte zusammengestellt, die auf Grund von Meßwerten für die Intensitätsverhältnisse der D -Linien mit Hilfe der Gln. (5,2a) und (5,2b) sowie (2,7) für verschiedene Temperaturen ermittelt worden sind²³⁾.

Tabelle 1

T ° K	Vers.- Reihe Nr.	x_m	η_I	η_{II}	τ_{D1} sec	τ_{D2} sec	Q_{12} cm ²	Q_{21} cm ²
540	21	2	0,15	0,14	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-14}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$
	25	5	0,24	0,21	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$5,29 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-14}$	$0,90 \cdot 10^{-14}$
	Mittelwerte:						$1,40 \cdot 10^{-14}$	$0,96 \cdot 10^{-14}$
550	21	2	0,27	0,22	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-14}$	$0,99 \cdot 10^{-14}$
	25	5	0,35	0,35	$4,06 \cdot 10^{-6}$	$6,23 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-14}$	$0,88 \cdot 10^{-14}$
	Mittelwerte:						$1,32 \cdot 10^{-14}$	$0,94 \cdot 10^{-14}$
560	21	2	0,38	0,37	$3,21 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-14}$	$0,86 \cdot 10^{-14}$
	25	5	0,45	0,58	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$8,33 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-14}$	$0,78 \cdot 10^{-14}$
	Mittelwerte:						$1,37 \cdot 10^{-14}$	$0,82 \cdot 10^{-14}$

Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem in Abschnitt 2 abgeschätzten maximalen Querschnitt, so zeigt sich, daß das Maximum der charakteristischen Kurven für die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Querschnitte bei weitem noch nicht erreicht ist. Das steht im Einklang damit, daß sich für den Ausdruck $\Delta E a / h v$, ungefähr der Wert 3 ergibt und dementsprechend die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Übergängen bei Annäherung der Atome auf eine Entfernung $r \leq a/2$ noch verhältnismäßig klein ist.

Nach der Theorie von E. C. G. Stueckelberg¹⁰⁾ läßt sich abschätzen, daß bei einer Erhöhung der kinetischen Energie der Stoßpartner um ΔE , der Energiedifferenz zwischen den beiden 3^2P -Termen, die Stoßquerschnitte q_{12} und q_{21} etwa um 10 % anwachsen sollten. Die errechneten Werte in Tabelle 1 lassen eine derartige Vergrößerung der Querschnitte Q_{12} und Q_{21} nicht erkennen. Die Mittelwerte für die beiden Meßreihen bei einer bestimmten Temperatur bleiben in dem untersuchten kleinen Temperaturintervall, das überhaupt

²³⁾ Die in der Tabelle 1 angegebenen η_I - und η_{II} -Werte sind bereits entsprechend den Messungen korrigiert, bei denen die relative Intensität der zweiten D -Linie im anregenden Licht bestimmt wurde (s. Abschnitt 32). τ_{D1} und τ_{D2} sind Mittelwerte der bei Anwendung der Näherungen $D \sim e^{-1}$ und $D \sim e^{-1/2}$ berechneten „scheinbaren Lebensdauern“ der angeregten Zustände $3^2P_{1/2}$ und $3^2P_{3/2}$ ¹⁵⁾.

nur den Messungen zugänglich ist, im wesentlichen konstant. Doch ist zu bedenken, daß die Genauigkeit des Verfahrens zur Auswertung der Meßreihen nicht groß genug ist, um mit Sicherheit eine derartige Änderung der Querschnitte mit der Temperatur feststellen zu können, besonders auch, weil die benötigten Werte für das Durchlässigkeitsvermögen bei $T = 540$ und 550°K aus den für $T = 560^\circ \text{K}$ ermittelten¹⁵⁾ umgerechnet worden sind.

Bei 560°K besitzt die mittlere kinetische Energie der Relativbewegung schon den 34fachen Betrag der Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden 3^2P -Termen. Wenn man nun ein Anwachsen der Querschnitte um 10% innerhalb eines Temperaturbereichs von $16,5^\circ$, der der Änderung ΔE der mittleren kinetischen Energie der Relativbewegung der Stoßpartner entspricht, zugrunde legt, so sollte $\varepsilon = Q_{12}/Q_{21}$ ungefähr gleich $1,7_5$ sein. Dieser Wert wird für $T = 560^\circ \text{K}$ fast erreicht, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist; im Mittel ergibt sich in dem untersuchten Temperaturintervall aber $1,5$. Diese Abweichung dürfte jedoch dadurch bedingt sein, daß bei der Umrechnung des Durchlässigkeitsvermögens für die Temperaturen $T = 540$ und 550°K eine gewisse Ungenauigkeit der Werte nicht zu vermeiden war, wie bereits erwähnt wurde.

Falls in dem untersuchten Temperaturbereich eine Fluoreszenzlöschung stattgefunden hätte, so wäre dies bei der Auswertung der Meßresultate zu berücksichtigen gewesen. Bisher liegen aber keine experimentellen Ergebnisse vor, die für das Auftreten von Löschprozessen bei höheren Natrium-Dampfdichten sprechen. Sie hätten sich in einer Abnahme der berechneten Werte für die Stoßquerschnitte mit wachsender Temperatur auswirken und bei den Werten von Q_{12} stärker in Erscheinung treten müssen als bei denen von Q_{21} . Das zeigt sich aber nicht bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Werten.

Vor der Angabe des Endresultats muß folgendes in Betracht gezogen werden: Bei den für einen bestimmten y -Wert gemessenen Intensitäten der D -Linien ist, wie bereits am Anfang dieses Abschnittes dargelegt wurde, das Fluoreszenzlicht aus einem Doppelkegel gekommen. Dabei besaß die Strahlung aus den Schichten in der Nähe der Wand, durch die beobachtet wurde, die höchste Intensität. Weil das Intensitätsverhältnis der D -Linien in der Fluoreszenzstrahlung um so kleiner, aber ihre Intensität um so größer war, je näher der Teil des Doppelkegels, aus denen sie kam, an der Stirnwand der Küvette lag, wurden niedrigere η -Werte für ein bestimmtes y gemessen, als das bei einem sehr kleinen Öffnungswinkel $\Delta\omega$ der Fall gewesen wäre. In der einen vorangegangenen Arbeit¹⁵⁾ wurden die Intensitätsverhältnisse η_I und η_{II} für dieselben Bedingungen und Stoßzahlen in verschiedener Weise berechnet, einmal nach dem Näherungsverfahren unter Zugrundelegung der Gln. (5,1a) und (5,1b) und ein anderes Mal, indem zunächst durch Lösung des Integralgleichungssystems die Dichteverteilungen der angeregten Atome ermittelt und dann die relativen Intensitäten der beiden Resonanzlinien unter der Annahme $\Delta\omega \rightarrow 0$ bestimmt wurden. Nach dem Näherungsverfahren ergaben sich für η_I und η_{II} etwas zu niedrige Werte im Vergleich zu den nach der exakteren Methode erhaltenen. Wenn nun umgekehrt auf Grund der Meßwerte für die Intensitätsverhältnisse, die nach den vorhergehenden Erörterungen kleiner waren als im Fall $\Delta\omega \rightarrow 0$, mit Hilfe des Näherungsverfahrens die Stoßzahlen ermittelt wurden [Gln. (5,2a) und (5,2b)], so dürfte

ein gewisser Ausgleich stattgefunden haben und die für Q_{12} und Q_{21} berechneten Werte sollten höchstens geringfügig unter den tatsächlichen liegen.

Es muß aber noch außerdem berücksichtigt werden, daß bei der theoretischen Erfassung der Strahlungsdiffusion angenommen worden ist, daß von den Atomen innerhalb eines Volumenelements unabhängig davon, welche spektrale Verteilung die aus der Resonanzlinie herausabsorbierte Strahlung besessen hat, stets wieder die gesamte Linie emittiert wird. Diese Voraussetzung war unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur teilweise erfüllt, da die Dampfdichte bei den Messungen noch verhältnismäßig niedrig war und dementsprechend eine weit überwiegende Doppler-Verbreiterung vorlag. Nach Angaben von T. Holstein²²⁾ läßt sich abschätzen, daß die Rechnung deshalb für die Stoßzahlen und Stoßquerschnitte wahrscheinlich um 20 % zu kleine Werte ergeben hat.

Bringt man schließlich entsprechende Korrekturen an den Werten an, die für die Stoßquerschnitte bei $T = 560^\circ \text{K}$ berechnet worden sind, so lautet das Endergebnis: $Q_{12} = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Bei der Beurteilung der Genauigkeit der Resultate muß zunächst auf die Versuchsanordnung eingegangen werden. Durch die zwangsweise Herstellung der Küvetten aus natriumfestem Zweischichtenglas waren die optischen Bedingungen nicht derart einwandfrei, wie dies zu wünschen gewesen wäre²⁴⁾. So mußte eine gewisse Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Größen x_m und y hingenommen werden²⁵⁾. Außerdem wäre die Genauigkeit der Ergebnisse durch eine Verkleinerung des Strahlenkegels des zur Messung kommenden Fluoreszenzlichts erhöht worden. Dies war jedoch wegen der geringen Fluoreszenzintensität nicht möglich. Aber hauptsächlich die zahlreichen Fehlerquellen bei der Auswertung der Meßergebnisse unter Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion machen es notwendig, die maximalen Fehlergrenzen der Endergebnisse mit etwa $\pm 30\%$ anzugeben.

6. η -Messungen an Natrium-Dampf—Fremdgas-Gemischen

W. Lochte-Holtgreven³⁾ hat den Einfluß verschiedener Fremd gases auf das Intensitätsverhältnis der D -Linien untersucht und zwar in Abhängigkeit vom Druck der zugesetzten Gase. Dabei hat er die Temperatur des Natrium-Dampfes so gewählt, daß die nicht eingestrahlte Resonanzlinie ohne die Beimischung eines Fremd gases noch nicht im Fluoreszenzlicht auftrat, und sie während der Meßreihen konstant gehalten ($T = 443,2^\circ \text{K}$). Später haben A. C. G. Mitchell und M. W. Zemansky²⁶⁾ auf Grund der Kurven für Argon-Zusatz folgende „sehr rohe“ Werte, wie sie selbst betont haben, für die Querschnitte der Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen berechnet,

²²⁾ Eine erhebliche Verbesserung hätte eventuell die Verwendung von Planscheiben aus Magnesiumoxyd bringen können, die jedoch nicht zur Verfügung gestanden haben [J. Strong u. R. T. Brice, J. Ast. Soc. Amer. 25, 207 (1935)].

²³⁾ Bei der Versuchsreihe Nr. 21 mit $x_m = 2 \text{ mm}$, bei der der relative Fehler von x_m und y verständlicherweise größer war als bei Nr. 25 mit $x_m = 5 \text{ mm}$, wurden die Intensitätsverhältnisse für 3 verschiedene y -Werte bestimmt und die für den mittleren Wert gefundenen zur Berechnung der Stoßzahlen verwendet, bei Nr. 25 die η_I - und η_{II} -Werte für $y = 2,5 \text{ mm}$.

²⁴⁾ A. C. G. Mitchell u. M. W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, S. 213ff., Cambridge 1934.

bei denen Übergänge zwischen den Natrium-Resonanzniveaus auftreten: $Q_{12} = 0,57 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Der Wert $1/2$ ist für das Verhältnis ε der Stoßquerschnitte nach den Überlegungen in Abschnitt 2 nicht zu erwarten, da bei $T = 443,2^\circ \text{ K}$ die mittlere kinetische Energie der Relativbewegung der Stoßpartner bereits 27mal so groß ist wie die Energiedifferenz zwischen den beiden 3^2P -Termen. Bei der Klärung dieses Widerspruchs muß beachtet werden, daß gerade in dem für die Berechnung wichtigen Bereich der Kurven von Lochte-Holtgreven nur ein bzw. überhaupt kein Meßpunkt liegt und die Kurven deshalb mit einer nicht zu vermeidenden Willkür eingezeichnet worden sind. Zwar hat Lochte-Holtgreven im Fall der Einstrahlung der D_2 -Linie durch Anbringen von engen Blenden den Abstand des anregenden Strahls von der Glaswand möglichst klein zu machen und dadurch die Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung herabzudrücken versucht, doch scheint dies nur in beschränktem Maße gelungen zu sein. Denn die beiden Meßpunkte für die niedrigsten Argon-Drucke deuten kaum darauf hin, daß sich der anfängliche Kurvenverlauf in den beiden Fällen, in denen die Dampfschicht zwischen dem Strahl und der Glaswand laut Angabe „einige Millimeter“ betrug bzw. „möglichst klein“ war, merklich unterscheidet. Deshalb ist offenbar die Vernachlässigung der Reabsorption durch Mitchell und Zemansky nicht gerechtfertigt. Wenn man nun trotz der begründeten Bedenken wiederum die erwähnten Kurven zugrunde legt, ihnen Intensitätsverhältnisse für 2 Torr entnimmt und die Reabsorption durch eine vorgelagerte Natrium-Dampfschicht der Dicke ξ berücksichtigt, so ergeben sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Stoßquerschnitte.

Tabelle 2

Dicke ξ der Na-Dampfschicht	4 mm	2 mm	0 mm
$Q_{12} [\text{cm}^2]$	$1,1_1 \cdot 10^{-14}$	$0,9_0 \cdot 10^{-14}$	$0,7_3 \cdot 10^{-14}$
$Q_{21} [\text{cm}^2]$	$0,6^8 \cdot 10^{-14}$	$0,8_1 \cdot 10^{-14}$	$1,0_1 \cdot 10^{-14}$

Für $\xi = 0$ (Vernachlässigung der Reabsorption) ergibt sich keine vollkommene Übereinstimmung der Werte in der Tabelle mit denen von Mitchell und Zemansky. Anscheinend haben die beiden Autoren bei ihrer Berechnung der Stoßquerschnitte den Kurven die Intensitätsverhältnisse für einen anderen Argon-Druck entnommen. Die Angaben von Lochte-Holtgreven reichen also nur aus, um die ungefähre Größe der Querschnitte abzuschätzen. Den Bemerkungen über die Versuchsbedingungen zufolge liegt es nahe, das Wertepaar für $\xi = 4 \text{ mm}$ für das zutreffendste zu halten. Dann ergibt sich für das Verhältnis ε der Stoßquerschnitte ein Wert, der auf Grund der Ausführungen in Abschnitt 2 ungefähr zu erwarten ist. Nun muß noch in Betracht gezogen werden, daß ein Teil des untersuchten Lichtstroms von einer sekundären, eventuell auch noch von einer tertiären Fluoreszenz herrührt; dann sind aber die in der Tabelle zusammengestellten Werte etwas zu hoch. Dem-

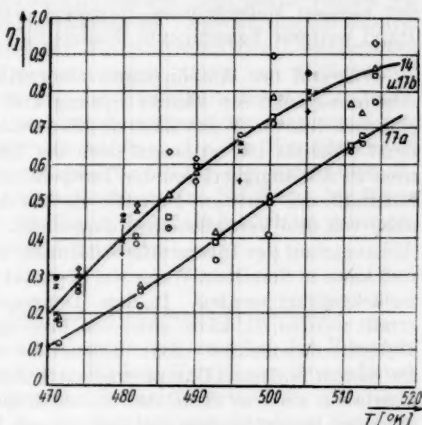
²⁷⁾ Tabellenwerk Landolt-Börnstein (6. Aufl.), Bd. I, 1, S. 362, Berlin 1950.

entsprechend lautet das Resultat der Abschätzung: $Q_{12} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

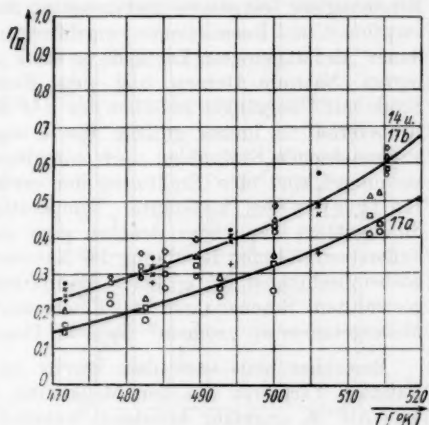
Der Verlauf der übrigen von Lochte-Holtgreven publizierten Meßkurven für die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der D -Linien vom Druck der Fremdgase läßt darauf schließen, daß auch bei Zusatz anderer Gase (Ne-He, H_2 , N_2) die Querschnitte für Stöße, die Übergänge zwischen den Natrium-Resonanzniveaus zur Folge haben, nicht wesentlich von denen bei der Beimischung von Argon abweichen.

Vergleicht man jetzt die berechneten Werte der Querschnitte für derartige Stöße zwischen den Natrium-Atomen und zwischen Natrium- und Argon-Atomen, so zeigt sich, daß die Na-Na-Querschnitte nur annähernd um einen Faktor 2 größer sind als die entsprechenden Na-Ar-Querschnitte²⁸⁾. Das steht im Widerspruch zu den Folgerungen, die Lochte-Holtgreven aus seinen Meßergebnissen gezogen hat; danach sollte ein Stoß zwischen einem Natrium-Atom in einem der beiden 3^2P -Zustände mit einem Natrium-Atom im Grundzustand mit einer ungefähr zweihundertmal größeren Wahrscheinlichkeit zu einem Übergang in den anderen Resonanzzustand führen als ein Stoß zwischen einem angeregten Natrium-Atom und einem Argon-

²⁸⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß hier Werte für Q_{12} und Q_{21} miteinander verglichen werden, die für unterschiedliche Temperaturen und mittlere kinetische Energien der Relativbewegung der Stoßpartner bestimmt worden sind. Wegen der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßquerschnitte dürften sich bei anderen Natrium-Dampftemperaturen davon abweichende Verhältnisse ergeben.



a)



b)

Abb. 8. Das Intensitätsverhältnis der D -Linien im Fluoreszenzlicht bei Einstrahlung der D -Linie (a) bzw. der D_2 -Linie (b) in ein Natrium-Dampf-Luft-Gemisch. Vers.-R. Nr. 17a: $x_m = 3 \text{ mm}$, $y = 1,1 \text{ mm}$ (○), $1,8 \text{ mm}$ (□) und $2,4 \text{ mm}$ (△); Vers.-R. Nr. 14: $x_m = 5 \text{ mm}$, $y = 1,1 \text{ mm}$ (○), $1,7 \text{ mm}$ (□), $2,5 \text{ mm}$ (△) und $3,3 \text{ mm}$ (○); Vers.-R. Nr. 17b: $x_m = 5 \text{ mm}$, $y = 1,1 \text{ mm}$ (+), $1,7 \text{ mm}$ (×), $2,4 \text{ mm}$ (*) und $3,0 \text{ mm}$ (○)

Atom. Diese Abschätzung ist aber deshalb nicht zutreffend, da Lochte-Holtgreven das Auftreten der Strahlungsdiffusion bei höheren Dampfdichten nicht berücksichtigt hat. Ihr wesentlicher Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse der *D*-Linien ist bereits in den Abschnitten 4 und 5 auf Grund der eigenen Meßergebnisse dargelegt worden; er soll aber noch einmal an Hand weiterer Experimente demonstriert werden.

Während des Abschmelzens einer Küvette trat an der vorhergehenden Abschmelzstelle ein kleiner Sprung auf, der zu einem geringfügigen Luft-einbruch führte. Wenn auch der Sauerstoff-Stickstoff-Druck in der Küvette nicht bekannt ist, so lassen doch die Meßergebnisse der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur wichtige Schlüsse auf die Vorgänge innerhalb des Natrium-Dampfes zu. In den Abb. 8a und 8b sind die Ergebnisse von drei Versuchsreihen dargestellt. Die bereits in Abschnitt 5 erörterte Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von x_m und y ist auch hier zu finden, und kann in derselben Weise wie oben auf den Einfluß der Strahlungsdiffusion zurückgeführt werden. In dem Temperaturbereich, der bei den Messungen erfaßt worden ist, hätte ohne den Fremdgaszusatz das Auftreten der zweiten Dublett-komponenten nicht beobachtet werden können, wie die Versuche an reinem Natrium-Dampf ergeben haben. Die Dichte des Fremdgases war aber auch noch so klein, daß bei niedrigen Temperaturen und damit kleinen Natrium-Dampfdrucken, bei denen noch keine Strahlungsdiffusion stattfand, die nicht eingestrahlte *D*-Linie im Fluoreszenzlicht fehlte. Erst durch die Erhöhung der Temperatur und damit der Dampfdichte wurde die Zahl der Reabsorptionen und Reemissionen vergrößert und dadurch die „scheinbare Lebensdauer“ der angeregten Zustände so stark verlängert, daß zwischen den angeregten Natrium-Atomen und den Fremdgas-Molekülen immer häufiger Stöße mit Übergängen zwischen den 3^2P -Zuständen auftraten und das Intensitätsverhältnis immer größere Werte annahm, obgleich die zwar ebenfalls angewachsenen Stoßzahlen noch verhältnismäßig klein waren. Diese Untersuchungen sind eine Ergänzung der erwähnten Experimente, die Lochte-Holtgreven bei konstanter Temperatur und variablem Fremdgasdruck durchgeführt hat. Sehr deutlich geht aus ihnen die Notwendigkeit einer äußerst sorgfältigen Reinigung des Natriums hervor, da schon geringe Fremdgasbeimischungen bei größeren Dampfdichten das Auftreten der nicht eingestrahlten Resonanzlinie im Fluoreszenzlicht bewirken und dadurch die Meßergebnisse an „reinem“ Natrium-Dampf fälschen können.

Berechnet man nach dem bereits im vorhergehenden Abschnitt angewandten Verfahren aus den Meßkurven die Stoßzahlen, so bleibt Z_{21} von 480–510° K ungefähr konstant, während Z_{12} sogar mit wachsender Temperatur abnimmt. Dementsprechend sinkt auch das Verhältnis $\zeta = Z_{12}/Z_{21}$ mit steigender Temperatur ab und zwar von 2 auf 1,3. Eine derartige Abhängigkeit der beiden Stoßzahlen und ihres Verhältnisses von der Temperatur ist nach den Erörterungen in Abschnitt 2 nicht zu erwarten. Nun ist aber zu bedenken, daß bei 480° K die Dampfdichte noch nicht so hoch ist, daß bereits mit Hilfe der Theorie von Holstein²²⁾ genügend genaue Werte für die „scheinbaren Lebensdauern“ der angeregten Zustände erhalten werden können. Infolgedessen könnte das für $T = 480^\circ$ K errechnete Verhältnis der Stoßzahlen etwas zu groß sein. Außerdem muß die Fluoreszenzlösung in

Beträ
betrag
45,5
Sauer
Zahl d
dichte
und d
die „
geben
leicht
nicht
und Z
für Z
Temp

N
lung
 $p =$
nanzl
Damp
war c

Abb.
der L
Nr. 1

2
(1946)

Betracht gezogen werden. Nach R. G. W. Norrish und W. M. F. Smith²⁹⁾ beträgt der Querschnitt für löschende Stöße zwischen Natrium und Stickstoff $45,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$; der Querschnitt für löschende Stöße zwischen Natrium und Sauerstoff dürfte hiervon nicht wesentlich abweichen. Bei der Erhöhung der Zahl der Reabsorptionen und Reemissionen durch die Vergrößerung der Dampfdichte wächst die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Löschprozesse und der Übergänge zwischen den Resonanzniveaus infolge von Stößen. Auf die „scheinbaren Lebensdauern“, die für die Häufigkeit dieser Stöße maßgebend sind, wirkt sich aber die Löschung verkürzend aus und zwar, wie leicht einzusehen ist, auf τ_{D_2} stärker als auf τ_{D_1} . Da die Fremdgasdicke nicht bekannt ist, kann eine entsprechende Korrektur der Stoßzahlen Z_{12} und Z_{21} nicht vorgenommen werden; doch dürfte sie eine Erhöhung der Werte für Z_{12} und Z_{21} bringen und zwar in der Weise, daß ζ schließlich im gesamten Temperaturbereich etwa zwischen 1,8 und 2,0 liegt.

7. η -Messungen an einem Natrium—Kalium-Dampfgemisch

Nach einer Messung von Lochte-Holtgreven³⁾ trat bei der Einstrahlung der D_2 -Linie in Natrium-Dampf, dem Kalium-Dampf von einem Druck $p = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr zugesetzt war, dasselbe Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht auf, das bei Einstrahlung in reinen Natrium-Dampf bei $p = 2 \cdot 10^{-3}$ Torr beobachtet wurde. Der Natrium-Dampfdruck war dabei so niedrig, daß ohne den Kalium-Dampfzusatz das Auftreten der

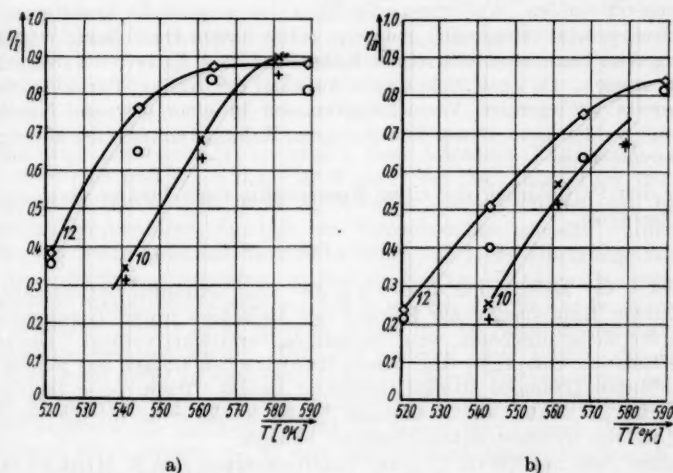


Abb. 9. Das Intensitätsverhältnis der D -Linien im Fluoreszenzlicht bei Einstrahlung der D_2 -Linie (a) bzw. der D_1 -Linie (b) in ein Natrium—Kalium-Dampfgemisch. Vers.-R. Nr. 10: $x_m = 2 \text{ mm}$, $y = 1,3 \text{ mm}$ (+) und $2,5 \text{ mm}$ (x); Vers.-R. Nr. 12: $x_m = 5 \text{ mm}$, $y = 1,4 \text{ mm}$ (o) und $3,0 \text{ mm}$ (o)

²⁹⁾ R. G. W. Norrish u. W. M. F. Smith, Proc. Roy. Soc. London (A) **176**, 295 (1940).

zweiten Dublett Komponente nicht festgestellt werden konnte. Diese Angaben reichen aber nicht aus, um eine Aussage über die Stoßquerschnitte machen zu können, da gerade die Natrium-Dampfdichte genau bekannt sein muß, damit die Strahlungsdiffusion berücksichtigt werden kann.

Deshalb wurden vier Versuchsreihen mit einem Natrium-Kalium-Dampfgemisch durchgeführt. Die Meßergebnisse der Reihen Nr. 10 und 12 werden durch die Abb. 9a und 9b wiedergegeben. Bei Zimmertemperatur befand sich das binäre System im flüssigen Zustand. Angaben über die Partialdrucke der beiden Komponenten in Abhängigkeit von ihrem Gewichtsverhältnis und der Temperatur liegen in der Literatur nicht vor. Die Natrium-Dampfdichte konnte durch Vergleich der Werte für das Durchlässigkeitsvermögen des reinen Natrium-Dampfes und des Dampfgemisches ermittelt werden. Dabei konnten jedoch für höhere Temperaturen nur näherungsweise gültige Werte erhalten werden, weil die Stoßbreite der Absorptionslinie durch die Kalium-Dampfdichte beeinflusst wird. Nach dem bereits in den vorhergehenden Abschnitten angewandten Verfahren können nun die Stoßzahlen berechnet werden. Um die Stoßquerschnitte zu ermitteln, muß man jedoch die Kalium-Dampfdichte und die mittlere Relativgeschwindigkeit \bar{v} der Stoßpartner kennen. Da diese sich in dem kleinen untersuchten Temperaturbereich nur wenig ändert, kann sie im Mittel gleich $9 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ gesetzt werden. Die Dichte der Kalium-Atome hätte sich in derselben Weise bestimmen lassen wie die der Natrium-Atome; dabei wäre aber dann bei höheren Temperaturen durch den Einfluß der Natrium-Dampfdichte auf die Stoßbreite der Kalium-Absorptionslinie die Genauigkeit der ermittelten Werte herabgesetzt worden. Außerdem wäre dazu eine wesentliche Erweiterung der Versuchsapparatur erforderlich gewesen; weiter hätten Durchlässigkeitsuntersuchungen an besonderen mit reinem Kalium gefüllten Küvetten durchgeführt werden müssen. Da auch ohne diesen Aufwand der Kalium-Partialdruck aus den bereits vorliegenden Versuchsergebnissen in einer gewissen Näherung berechnet werden kann, ist auf die besonderen Kalium-Dampfdruck-Messungen verzichtet worden.

Für den Partialdruck der einen Komponente eines binären Systems gilt näherungsweise:

$$p = \gamma \cdot p_s; \quad (7.1)$$

dabei ist γ der Molenbruch $n/(n + n')$, also das Verhältnis der Molzahl der betrachteten Komponente zur Summe der Molzahlen beider Komponenten, und p_s ihr Sättigungsdruck, wenn sie rein (unvermischt) vorliegt. Die angegebene Relation entspricht dem ersten Raoult'schen Gesetz, das jedoch nur für verdünnte Lösungen strenge Gültigkeit besitzt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, haben die isothermen Partialdruckkurven für die verschiedenen binären Systeme unterschiedliche Formen.

Wendet man nun die Gl. (7.1) auf Untersuchungen von R. Minkowski³⁰⁾ an einer Mischung von 52 Gew.-% Natrium und 48 Gew.-% Kalium an, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert für den Molenbruch γ . Hieraus kann zwar nicht gefolgert werden, daß für alle Mischungsverhältnisse die Gültigkeit der Gl. (7.1) gewähr-

³⁰⁾ R. Minkowski, Physik. Z. **23**, 69 (1922).

leistet ist, aber, daß sie jedenfalls dann brauchbare Näherungswerte liefert, wenn das Mischungsverhältnis nicht allzu sehr von dem abweicht, das bei den Versuchen von Minkowski vorgelegen hat. Auf Grund des bereits oben angewandten Vergleichs der Durchlässigkeitsmessungen kann auf den Natrium-Partialdruck geschlossen werden. Der Sättigungsdruck für die betreffenden Temperaturen ist bekannt³¹⁾³²⁾. Dann ergibt sich, daß der Natrium-Anteil 50 Mol.-% bzw. 37 Gew.-% und damit der Molenbruch γ auch für Kalium 0,5 betragen hat. Die Kalium-Sättigungsdrucke können nach einer Gleichung berechnet werden, die von W. Edmondson und A. Egerton³⁴⁾ angegeben worden ist. Die Partialdrucke werden dann mit Hilfe von Gl. (7,1) bestimmt.

In der Tabelle 3 sind die ermittelten Dichten der Natrium- und Kalium-Atome (N_{Na} und N_K), die den Natrium-Dampfdichten entsprechenden Temperaturen T_{Na} , die für die Auswertung der Meßreihen nach den Gl.n. (5,2a) und (5,2b) benötigten „scheinbaren Lebensdauern“ τ_{D1} und τ_{D2} und die schließlich erhaltenen Stoßquerschnitte Q_{12} und Q_{21} zusammengestellt. Wenn man noch dieselben Korrekturen vornimmt, die bei der Berechnung der Querschnitte der Stöße zwischen Natrium-Atomen begründet und angebracht

Tabelle 3

N_{Na} cm ⁻³	T_{Na} °K	N_K cm ⁻³	V.- R. Nr.	τ_{D1} sec	τ_{D2} sec	Q_{12} cm ²	Q_{21} cm ²
$2,9 \cdot 10^{13}$	521,5	$9,20 \cdot 10^{14}$	10	$0,60 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-15}$
			12	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-15}$
$6,43 \cdot 10^{13}$	540	$1,98 \cdot 10^{15}$	10	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$
			12	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$5,29 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$
Werte:						$5,0 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$

worden sind (Abschnitt 5), so erhält man folgendes Endresultat: $Q_{12} = 0,6_8 \cdot 10^{-14}$ cm² und $Q_{21} = 0,4_5 \cdot 10^{-14}$ cm². Bei der Auswertung der Meßergebnisse ist bisher noch nicht in Betracht gezogen worden, daß bei den höchsten Temperaturen, die bei den Versuchsreihen erreicht wurden, der Beitrag der Stöße zwischen Natrium-Atomen, bei denen Übergänge zwischen den Resonanzniveaus auftraten, zu den am Natrium—Kalium-Dampfgemisch gemessenen Intensitätsverhältnissen schon so groß war, daß er berücksichtigt werden müßte, damit nicht zu hohe Werte für die Natrium—Kalium-Stoßquerschnitte erhalten werden. Auf der anderen Seite scheint die Gestalt der Meßkurven dafür zu sprechen, daß bei höheren Temperaturen löschende Stöße aufgetreten sind und daß dadurch die Intensitätsverhältnisse herabgesetzt worden sind. $\eta_I(T)$ steigt über 0,5 hinaus bis zu einem Wert von 0,9 an; diesen Wert erreicht η_{II} in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ganz und dürfte ihn dem Kurvenverlauf zufolge auch bei einem weiteren Temperaturanstieg nicht erheblich überschreiten. Ein so geringer Grenzwert kann sich aber nicht allein durch den Einfluß der Strahlungsdiffusion, aber beim gleichzeitigen Auftreten von Löschprozessen einstellen, durch die die

³¹⁾ W. Edmondson u. A. Egerton, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 520, 533 (1927).

³²⁾ E. Thiele, Ann. Physik (5) **14**, 937 (1932).

η_{II} -Werte stärker herabgedrückt werden als die η_I -Werte. Dementsprechend dürfte sich die Fluoreszenzlöschung auch mehr auf den für Q_{12} als auf den für Q_{21} erhaltenen Wert ausgewirkt haben. Damit könnte erklärt werden, warum der Quotient $\varepsilon = Q_{12}/Q_{21}$ noch beträchtlich unterhalb von 2 liegt.

Wegen der bereits in Abschnitt 5 erwähnten Fehlerquellen bei den Messungen und ganz besonders wegen der Anwendung verschiedener Näherungen bei der Auswertung der Versuchsergebnisse muß mit einer gewissen Ungenauigkeit des Endergebnisses gerechnet werden. Die Fehlergrenzen (etwa $\pm 40\%$) lassen sich aber nur mit einem wesentlich größeren experimentellen und rechnerischen Aufwand verkleinern. Die Untersuchungen haben bereits das wichtige Resultat geliefert, daß die Querschnitte der Stöße zwischen einem Natrium-Atom in einem der beiden 3^2P -Zustände und einem Kalium-Atom, bei dem das Natrium-Atom in den anderen Resonanzzustand übergeht, nicht wesentlich von den Querschnitten derartiger Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen abweichen. Das war aus den anfangs erwähnten Angaben von Lochte-Holtgreven keineswegs zu entnehmen.

8. Zusammenfassung

Die Versuche, bei denen eine D -Linie in reinen Natrium-Dampf, ein Natrium-Dampf-Luft-Gemisch und ein Natrium-Kalium-Dampfgemisch eingestrahlt worden ist, haben klar gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht durch die Strahlungsdiffusion wesentlich beeinflusst wird und daß damit die Meßwerte von der Geometrie der Anordnung abhängen. Wenn das berücksichtigt wird, läßt sich der scheinbare Widerspruch zwischen den experimentellen Ergebnissen von Wood und Mohler²⁾ und Lochte-Holtgreven³⁾ leicht erklären. Bei der Berechnung der Querschnitte für die Stöße, bei denen Übergänge zwischen den beiden 3^2P -Zuständen stattfinden, wurden unter Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion folgende Werte erhalten: für Na-Na-Stöße $Q_{12} = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ($T = 560^\circ \text{ K}$), für Na-K-Stöße $Q_{12} = 0,6_5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 0,4_5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ($T = 540\text{--}564^\circ \text{ K}$). Außerdem lassen sich aus Messungen von Lochte-Holtgreven³⁾ folgende Querschnitte für derartige Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen abschätzen: $Q_{12} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $Q_{21} = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ($T = 443^\circ \text{ K}$). Die Querschnitte für Na-Na-Stöße mit Übergängen zwischen den Resonanzniveaus sind also nur etwa um einen Faktor 2 bis 3 größer als die derartiger Stöße zwischen Natrium- und Argon-Atomen oder Natrium- und Kalium-Atomen.

Mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts läßt sich die Abhängigkeit des Verhältnisses der Querschnitte q_{12} und q_{21} von der kinetischen Energie der Relativbewegung der Stoßpartner ableiten und auf Grund „halbklassischer“ Betrachtungen die charakteristische Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßquerschnitte angeben. Der größte für die Na-Na-Stöße zu erwartende Querschnitt beträgt ungefähr $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$; doch kann er erst bei wesentlich höheren Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner auftreten. In dem Temperaturbereich, der sich bei den η -Messungen überhaupt nur erfassen ließ, verliefen die meisten Stöße adiabatisch. Wenn man annimmt, daß bei Erhöhung der mittleren kinetischen Energie der Relativbewegung der Stoßpartner um ΔE , der Energiedifferenz zwischen den beiden 3^2P -

Termen, die Querschnitte um 10 % anwachsen, so sollte man ein Verhältnis der Stoßquerschnitte $\varepsilon = Q_{12}/Q_{21}$ von etwa 1,7₅ erwarten, was auch bei der Auswertung der Meßergebnisse annähernd erhalten wurde.

Herrn Prof. Dr. R. Rompe danke ich dafür, daß er es mir ermöglicht hat, in seinem Institut die Untersuchungen durchzuführen und mit förderndem Interesse den Fortgang der Arbeit verfolgt hat. Außerdem bin ich Herrn Lempert für die kostenlose Herstellung mehrerer Küvetten aus natriumfestem Glas zu Dank verpflichtet.

Berlin N 4, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1955.

Voltaspannungen monomolekularer Filme in elektrischen Feldern

Von Günther Strohrmann

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Voltaspannung zwischen einer 0,01 n-HCl-Lösung und einem auf gleicher Lösung liegenden Film wurde mit einer Anordnung bestimmt, bei der der Waagebalken einer empfindlichen Torsionswaage die Funktion einer Elektrometernadel hatte. Bei dieser Messung lag senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit ein elektrisches Feld, das zwischen 20 und 700 V/cm variiert werden konnte.

Die mit geringer Feldstärke gemessenen Voltaspannungen stimmten in Größe und Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen überein, die man mit anderen gebräuchlichen Methoden erhält.

Kondensierte Filme zeigten keine wesentliche Abhängigkeit der Voltaspannung von der Feldstärke. Bei gasförmigen Filmen ergaben sich Abweichungen bis zu 20%.

Die Voltaspannung in starken elektrischen Feldern konnte mit einem zweiten Verfahren bestimmt werden. Dabei wurden kleine vertikale Verschiebungen der Flüssigkeitsoberfläche, die sich in elektrischen Feldern ergeben und von der Voltaspannung abhängig sind, mit einem Interferenzverfahren gemessen.

Einleitung

Die ersten Experimente mit monomolekularen Filmen, die von schwer löslichen organischen Substanzen auf Wasseroberflächen gebildet werden, führte Ende des vorigen Jahrhunderts Agnes Poockels¹⁾ durch. Ihre Untersuchungen, die später von Lord Rayleigh¹⁾, I. Langmuir¹⁾ und anderen fortgesetzt wurden, galten den mechanischen Eigenschaften jener Oberflächenschichten. Die elektrischen Eigenschaften erforschten etwa drei Jahrzehnte später Guyot¹⁾ und Frumkin¹⁾ unabhängig voneinander. Sie untersuchten, wie sich das Potential über der Flüssigkeit ändert, wenn man einen Film der oben erwähnten oft stark polaren Molekeln auf eine Wasseroberfläche bringt.

Derartige Potentialänderungen mißt man mit Hilfe von Voltaspannungen. Die Voltaspannung ist die Potentialdifferenz, die sich zwischen den Oberflächen fließender verbundenen Leiter bei thermischem Gleichgewicht ausbildet. Unter Potential einer Oberfläche stelle man sich dabei das Potential einer

¹⁾ Siehe z. B. N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, London 1949.

außerhalb des Leiters liegenden Äquipotentialfläche vor, die den Leiter umschließt und etwa 10^{-5} cm von seiner Oberfläche entfernt ist²⁾.

Wenn, wie Abb. 1 zeigt, die Oberflächen zweier Leiter *A* und *B* gegenüber einem (für diese Betrachtungen beliebigen) Bezugspunkt die Potentiale ψ_A und ψ_B haben, dann ist

$$\Delta\psi_{AB} = \psi_A - \psi_B$$

die Voltaspannung zwischen den Leitern *A* und *B*.

Die Voltaspannung ist elektrostatisch meßbar.

Für Messungen an Flüssigkeitsoberflächen werden meist Verfahren benutzt, welche auf die 1862 von W. Thomson³⁾ angegebene Kondensatormethode zurückgehen. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Die beiden Leiter, deren Voltaspannung $\Delta\psi_{AB}$ zu bestimmen ist, ordnet man so an, daß sie die Platten eines Kondensators bilden. Die zwischen den Oberflächen der Platten bestehende

Potentialdifferenz $\Delta\psi_{AB}$ lädt bei kleinem Plattenabstand den Kondensator gemäß der Gleichung $Q = C \Delta\psi_{AB}$ relativ hoch auf. Vergrößert man den Abstand der Platten, so wird die Kapazität *C* kleiner. Da die Spannung

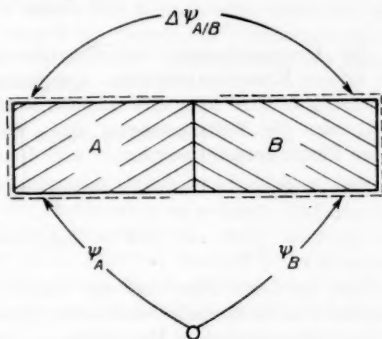


Abb. 1. $\Delta\psi_{AB}$ ist die Voltaspannung zwischen den Leitern *A* und *B*. Wenn die Leiteroberflächen gegen einen Bezugspunkt die Potentiale ψ_A und ψ_B haben, gilt: $\Delta\psi_{AB} = \psi_A - \psi_B$

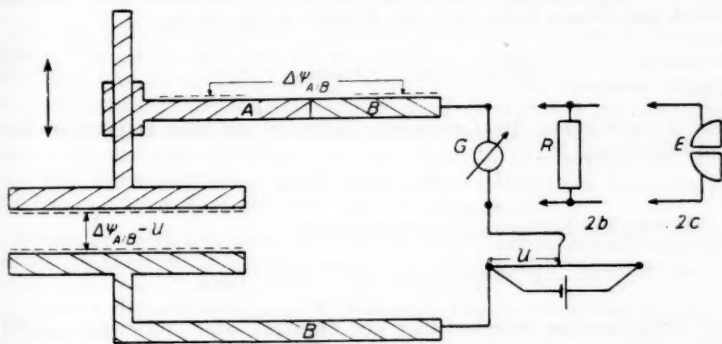


Abb. 2. Bestimmung der Voltaspannung mit der Kondensatormethode. Beschreibung im Text

$\Delta\psi_{AB}$ bleibt, ändert sich der Ladungszustand des Kondensators, die Ladungen fließen über das Galvanometer *G* ab, und man beobachtet einen Ausschlag. Nun schaltet man eine variable Spannung *U* in den Stromkreis und versucht

²⁾ Siehe z. B. E. Lange, Handbuch der Experimentalphysik, **XII**, 2, 265 (1933).

³⁾ Siehe z. B. E. Lange, l. c.

sie so einzustellen, daß das Galvanometer nicht mehr ausschlägt, wenn der Plattenabstand geändert wird. Dann ist im Kondensator kein elektrisches Feld mehr, die Voltaspannung $\Delta\psi_{AB}$ ist durch die Spannung U kompensiert und auf diese Weise bestimmt:

$$\Delta\psi_{AB} = U.$$

Bei Untersuchungen an Flüssigkeiten bildet die Flüssigkeitsoberfläche die untere Kondensatorplatte. Die leitende Verbindung zur Kompensationsspannung U wird über eine unpolarisierbare Elektrode hergestellt. Zunächst mißt man die Voltaspannung $\Delta\psi_{ES}$ zwischen der Elektrode — so soll die obere Platte genannt werden — und dem Substrat⁴⁾.

Man kompensiert mit der Spannung U und erhält

$$U = \Delta\psi_{ES} = \psi_E - \psi_S.$$

Nun wird ein Film auf das Substrat gebracht. Dazu gibt man einen Tropfen von einer stark verdünnten Lösung der zu untersuchenden Substanz — etwa Stearinsäure in Petroläther — auf das Substrat. Der Tropfen breitet sich schnell aus, das Lösungsmittel verdampft, und auf der Oberfläche bleibt eine monomolekulare Schicht Stearinsäure. Bei genügender Konzentration besteht diese Schicht aus ausgerichteten, nahezu senkrecht zur Oberfläche stehenden Fettsäuremolekülen⁵⁾. Derartige Moleküle haben meist ein permanentes elektrisches Moment und sind im allgemeinen so orientiert, daß sich das positive Ende des Dipols oben befindet. Ein solcher Film, der aus ausgerichteten polaren Molekülen besteht, wirkt phänomenologisch wie eine Doppelschicht vom Momente τ ⁶⁾. Das Potential an der Oberfläche der Flüssigkeit wird sich daher beim Aufbringen des Filmes um den Betrag

$$\Delta\psi_{FS} = \psi_{\text{Film}} - \psi_{\text{Substrat}} = 4\pi\tau \quad (1)$$

ändern.

Die Voltaspannung $\Delta\psi_{EF}$ zwischen Elektrode und Film kompensiert man mit der Spannung U' :

$$U' = \psi_E - \psi_F = \Delta\psi_{EF}.$$

Die Differenz der Kompensierungsspannungen

$$U - U' = \psi_E - \psi_S - \psi_E + \psi_F = \Delta\psi_{FS}$$

ist die Voltaspannung zwischen Film und Substrat, oder — wie man nach (1) auch sagen kann — die Änderung des Potentials an der Flüssigkeitsoberfläche, die sich beim Aufbringen des Filmes ergibt.

Die Potentialdifferenz $\Delta\psi_{FS}$ (im folgenden soll sie einfach mit $\Delta\psi$ bezeichnet werden) wurde von Frumkin, Guyot und anderen gemessen. Die Meß-

⁴⁾ Substrat nennt man allgemein die den Film tragende Flüssigkeit.

⁵⁾ Siehe z. B. N. K. Adam, l. c.

⁶⁾ Es soll dabei dahingestellt bleiben, wie τ mit dem Moment m_0 des Einzelmoleküls zusammenhängt.

ergebnisse ließen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Filme zu. Man konnte z. B. Änderung in der Orientierung der Molekeln bei mechanischer Kompression des Filmes feststellen, man konnte auch aus der Änderung der Voltaspannung bei horizontalem Verschieben der Elektrode Aufschluß über die Homogenität des Filmes erhalten usw. Man konnte aber nicht aus der Molekelzahl n pro cm^2 , aus der Richtung ϑ der Dipole zur Flächennormalen, die man auf andere Weise ermittelt hatte, und der Voltaspannung $\Delta\psi$ gemäß der für Doppelschichten geltenden Beziehung

$$\Delta\psi = 4\pi\tau = 4\pi n m_0 \cos\vartheta$$

das Dipolmoment m_0 des Moleküls so erhalten, daß man hinreichende Übereinstimmung mit dem auf andere Weise bestimmten m_0 erhielt. Das aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten nach Debye berechnete m_0 ist nämlich mehr als viermal so groß wie das aus der Voltaspannung ermittelte. Diesen Unterschied kann man damit erklären, daß sich die Dipolmolekeln des Filmes und die Ionen und Dipolmolekeln des Substrates gegenseitig beeinflussen⁷⁾.

Zur Bestimmung der Voltaspannung wurde die Kondensatormethode auf verschiedene Weise variiert⁸⁾. Bei einer von Yamins und Zisman⁹⁾ angegebenen Methode wird die obere Kondensatorplatte elektromagnetisch in Schwingungen versetzt und der dadurch entstehende periodisch wechselnde Entladungsstrom verstärkt. An die Stelle des Galvanometers tritt der Arbeitswiderstand (R) eines Verstärkers (Abb. 2b). Auch hier wird mit der Spannung U und U' so kompensiert, daß der Entladungsstrom verschwindet. Die Voltaspannung erhält man wieder aus der Differenz $U - U'$.

Mit der Ionisationsmethode, die auch Guyot und Frumkin benutzten, werden Voltaspannungen von Filmen auf Flüssigkeiten meist bestimmt¹⁰⁾. Im Prinzip besteht sie darin, daß die Luft zwischen den Kondensatorplatten mit einem radioaktiven Präparat ionisiert wird. So legt man die Oberflächen der Kondensatorbelegungen auf gleiches Potential¹¹⁾, und die Voltaspannung wird in ein an Stelle des Galvanometers liegendes Elektrometer (E) gelegt (Abb. 2c). Dieses zeigt einen $\Delta\psi$ proportionalen Ausschlag an. Trotzdem wird auch hier meist mit Spannungen U und U' kompensiert.

Als weitere Verfahren seien genannt: Die Stromspannungskurvenmethode, mit der Andauer¹²⁾ Voltaspannungen von Flüssigkeiten bestimmt hat und

⁷⁾ Siehe z. B. A. Frumkin u. J. W. Williams, Proc. nat. Acad. Sci. USA **15**, 400 (1929).

⁸⁾ A. D. Garrison benutzte die Kondensatormethode in der angegebenen Form, J. phys. Chem. **29**, 1517 (1925).

⁹⁾ H. G. Yamins u. W. A. Zisman, J. chem. Physics **1**, 656 (1933).

¹⁰⁾ Siehe z. B. J. H. Schulman u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **130**, 259 (1931), oder die Theorie dieser Messungen; R. B. Dean u. O. Gatty, Trans. Faraday Soc. **36**, 273 (1940).

¹¹⁾ Man darf sich jedoch nicht vorstellen, daß die ionisierte Luft sich mit den beiden Kondensatorbelegungen so im Gleichgewicht befindet, daß ungestörter Ladungsaustausch zwischen den Phasen stattfinden kann, denn sonst wäre nach dem Voltaschen Spannungsgesetz $\sum \Delta\psi_i = 0$ der Ausschlag des Galvanometers damit auch Null.

¹²⁾ M. Andauer, Z. physik. Chem. **125**, 135 (1927).

die von Kenrick angegebene und von Frumkin verbesserte Methode der Tropfelektrode, die sich jedoch nur für lösliche Substanzen eignet¹³⁾.

Bei allen bisher angeführten Methoden mußte der Raum zwischen den Kondensatorplatten und damit auch der Raum über der Flüssigkeitsoberfläche frei von stärkeren elektrischen Feldern sein.

Nun soll ein Verfahren entwickelt werden, das es gestattet, derartige Voltaspannungen¹⁴⁾ auch dann zu bestimmen, wenn an den Oberflächen der Leiter äußere elektrische Felder angreifen, die die Struktur der Oberflächen eventuell ändern könnten¹⁵⁾.

Mit Hilfe dieser Voltaspannung wird man über die Orientierung der Moleküle in der Grenzfläche auch in an dem Molekül angreifenden elektrischen Feldern Aufschluß erhalten.

Die Möglichkeit, daß sich die Moleküle im Feld ausrichten, wird je nach Substanz, Filmart, ursprünglicher Orientierung und je nach Feldstärke und -richtung verschieden sein; denn die Dipolmoleküle eines Filmes, die zunächst versuchen werden, sich im Feld wie die polaren Moleküle eines Dielektrikums auszurichten, befinden sich auf der Flüssigkeitsoberfläche in einer relativ stabilen Lage. Diese wird durch Adhäsionskräfte der Filmmoleküle untereinander sowie durch Kräfte zwischen ihren wasserlöslichen ($-\text{COOH}$ und $-\text{OH}$) Gruppen und den Ionen und Dipolmolekülen des Substrates bedingt.

Außerdem ergibt sich eine zweite Möglichkeit: Durch geeignete Anordnung der Meßapparatur kann man nämlich die Voltaspannung schon bei geringer Feldstärke bestimmen; die Ergebnisse zeigen, daß dabei die Struktur der Oberflächen von Film und Substrat nicht merklich beeinflusst wird. Bei geringer Feldstärke erhält man also denselben Betrag der Voltaspannung wie mit anderen Methoden.

Man kann demnach mit dem zu entwickelnden Verfahren einmal die Voltaspannung von Oberflächenfilmen auf eine Weise messen, die von den vorher erwähnten Methoden weitgehend unabhängig ist, man kann andererseits untersuchen, wie sich die Voltaspannung mit zunehmender Feldstärke ändert und daraus Aufschluß über die Änderung der Orientierung der Grenzflächenmoleküle in elektrischen Feldern erhalten.

Prinzip der Messungen

Die zu diesen Messungen benutzte Apparatur bestand im Prinzip aus einem Gefäß, das die Flüssigkeit aufnahm und einer darüber befindlichen Elektrode, die das Ende eines leicht beweglichen Waagebalkens bildete. Mit dieser Waage wurden die Kräfte zwischen Elektrode und Flüssigkeitsoberfläche gemessen,

¹³⁾ Siehe z. B. A. Frumkin, Z. physik. Chem. **100**, 34 (1924).

¹⁴⁾ Die Potentialdifferenz zwischen den Oberflächen zweier Leiter soll hier auch dann Voltaspannung genannt werden, wenn an den Oberflächen äußere elektrische Felder angreifen.

¹⁵⁾ Um zunächst einmal eine Modellvorstellung zu haben, ließe sich z. B. denken, daß man aus den in Abb. 1 dargestellten Leitern *A* und *B* und einem großen kugelförmigen Leiter einen „Kugel“-Kondensator bildet und diesen Kondensator auflädt. Dann besteht zwischen den Oberflächen der Leiter *A* und *B* einerseits und dem großen kugelförmigen Leiter andererseits ein elektrisches Feld. Wenn das Feld stark genug ist, wird es die Struktur der Oberflächen der Leiter *A* und *B* und damit im allgemeinen auch die Voltaspannung $\Delta\psi_{AB}$ ändern.

die sich beim Anlegen von Spannungen zwischen Waage und Flüssigkeit einstellen. Abb. 3 zeigt das Schema der Anordnung:

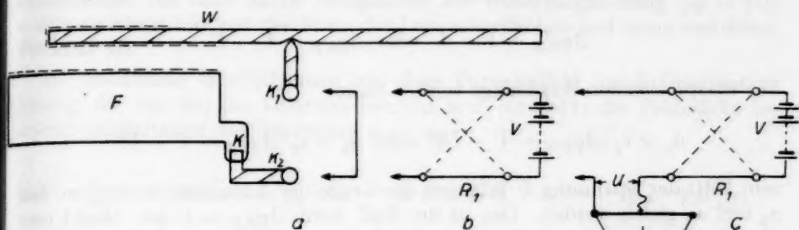


Abb. 3. Schematischer Aufbau der Meßanordnung: Über einem Flüssigkeitsbehälter F befindet sich ein leicht beweglicher Waagebalken W . Dieser ist mit einer Klemme K_1 leitend verbunden, der Flüssigkeitsbehälter über eine Kalomelelektrode K mit einer Klemme K_2 . a) Die Klemmen K_1 und K_2 sind kurzgeschlossen, b) zwischen K_1 und K_2 liegt eine Spannung V , die mit dem Umpolsschalter R_1 umgepolt werden kann, c) zu der wie in Abb. 4b geschalteten Spannung V kommt noch eine variable Spannung U

Ein leitender Waagebalken (W) über dem Flüssigkeitsbehälter (F) ist mit einer Klemme K_1 leitend verbunden, die Flüssigkeit über eine Kalomelelektrode mit einer Klemme K_2 . Schließt man die Klemmen K_1 und K_2 kurz (Abb. 3a), so ist — wie bei den vorher erwähnten Methoden — die Potentialdifferenz, die sich zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Oberfläche des Waagebalkens (der Elektrode) ausbildet, gleich der Voltaspannung $\Delta\psi_{ES}$.

Unterbricht man den Kurzschluß und legt (Abb. 3b) zwischen K_1 und K_2 eine galvanische Spannung V ($V \gg \Delta\psi$), so wird sich jetzt zwischen den Oberflächen¹⁶ von Elektrode und Flüssigkeit je nach Polarität von V ($+V$ oder $-V$) die Spannung

$$\Delta\psi_{ES} + V \text{ oder } \Delta\psi_{ES} - V$$

einstellen. Jede dieser Potentialdifferenzen erzeugt ein elektrisches Feld, dessen Stärke — wie noch gezeigt werden soll — von der geometrischen Anordnung der Leiteroberflächen und der Spannung zwischen den Leiteroberflächen abhängt. Das Feld verursacht eine Kraftwirkung, deren Größe und Richtung nach der Faraday-Maxwellschen Vorstellung ausschließlich durch das elektrische Feld zwischen den Leitern bedingt wird, und die Waage wird einen Ausschlag α machen. Die Kraft zwischen Waage und Flüssigkeit — und damit auch der Ausschlag α — ist proportional dem Quadrat der Spannung zwischen den Oberflächen (siehe S. 87). Je nachdem ob zwischen K_1 und K_2 die Spannung $+V$ oder $-V$ liegt, ergibt sich für

$$\alpha_1 = c_1 (\Delta\psi_{ES} + V)^2 \text{ oder } \alpha_2 = c_1 (\Delta\psi_{ES} - V)^2.$$

Die Ausschläge sind also verschieden groß, $\alpha_1 \neq \alpha_2$.

¹⁶ Für Potential einer Oberfläche gilt die Definition von S. 1 u. 2.

Liegt — wie in 3c dargestellt — noch eine Spannung U im Kreis, so werden die Potentialdifferenzen zwischen den Oberflächen der Elektrode und des Substrates folgende Werte annehmen:

$$\Delta\psi_{ES} + V - U \text{ oder } \Delta\psi_{ES} - V - U. \quad (1)$$

Die entsprechenden Ausschläge werden dann

$$\alpha_1 = c_1 (\Delta\psi_{ES} + V - U)^2 \text{ oder } \alpha_2 = c_1 (\Delta\psi_{ES} - V - U)^2$$

sein. Mit der Spannung U läßt sich die Größe der Ausschläge so ändern, daß α_1 und α_2 gleich werden. Das ist der Fall, wenn $\Delta\psi_{ES} = U$ ist. Macht man also durch entsprechende Regelung der Spannung U die Ausschläge α_1 und α_2 gleich, so erhält man aus der bequem zu messenden Spannung U die Voltaspannung $\Delta\psi_{ES}$ zwischen Elektrode und Substrat.

Bringt man einen Film auf das Substrat, so werden sich die Potentialunterschiede zwischen den Oberflächen von Elektrode und Flüssigkeit ändern. Diese sind jetzt bei Schaltung

$$3a: \Delta\psi_{EF}$$

$$3b: \Delta\psi_{EF} + V \text{ oder } \Delta\psi_{EF} - V \text{ und}$$

$$3c: \Delta\psi_{EF} + V - U \text{ oder } \Delta\psi_{EF} - V - U. \quad (1')$$

Die bei 3c beobachteten Ausschläge α'_1 und α'_2 werden zunächst verschieden sein, durch erneutes Kompensieren der Spannung U auf U' läßt sich aber gleicher Ausschlag herstellen. Dann ist $U' = \Delta\psi_{EF}$, d. h. gleich der Voltaspannung zwischen Elektrode und Film. Nun bildet man die Differenz:

$$U - U' = \Delta\psi_{ES} - \Delta\psi_{EF} = \psi_E - \psi_S - \psi_E + \psi_F = \psi_F - \psi_S = \Delta\psi_{FS}.$$

Damit ergibt sich auch hier:

$$U - U' = \Delta\psi.$$

Die mit der hier entwickelten Methode gemessenen Voltaspannungen entsprechen also genau den mit der Kondensatormethode (und deren Varianten) bestimmten. Man muß jedoch voraussetzen, daß das an der Oberfläche der Flüssigkeit angreifende elektrische Feld weder die Struktur der Oberfläche des Substrates noch die der Oberfläche des Filmes ändert.

Nun bleibt noch zu zeigen, daß das elektrische Feld zwischen zwei Leitern beliebiger Form proportional ist der Potentialdifferenz zwischen ihren Oberflächen, d. h. zwischen zwei Äquipotentialflächen, welche die Leiter unmittelbar umschließen. Liegt zwischen den Äquipotentialflächen ein ladungs-freier Raum, dann ist das Potentialfeld $\varphi(x, y, z)$ in diesem Raum durch die Randwerte φ_A und φ_B auf den Oberflächen der Leiter A und B und durch die Form der Oberflächen eindeutig bestimmt:

$$\varphi(x, y, z) = (\varphi_A - \varphi_B) f(x, y, z) + c_2.$$

Dabei ist $\varphi_A - \varphi_B$ die Spannung zwischen den Leiteroberflächen, c_2 eine Konstante, die noch von den Randwerten abhängt und $f(x, y, z)$ eine reine Ortsfunktion, die man durch Integration der Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0^{17)}$ erhält; sie hängt nur von der Form der Leiteroberflächen und nicht von deren Potential ab.

Die Feldstärke \mathfrak{E} erhält man aus dem Potentialfeld durch Gradientenbildung, die nur auf die Ortsfunktion $f(x, y, z)$ einwirkt; die Feldstärke ist deshalb proportional der Spannung $\varphi_A - \varphi_B$:

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x} [\varphi(x, y, z)] = -\frac{\partial}{\partial x} [(\varphi_A - \varphi_B) f(x, y, z) + c_2] = -(\varphi_A - \varphi_B) \frac{\partial f}{\partial x},$$

$$E_y = -\frac{\partial}{\partial y} [\varphi(x, y, z)] = -\frac{\partial}{\partial y} [(\varphi_A - \varphi_B) f(x, y, z) + c_2] = -(\varphi_A - \varphi_B) \frac{\partial f}{\partial y},$$

$$E_z = -\frac{\partial}{\partial z} [\varphi(x, y, z)] = -\frac{\partial}{\partial z} [(\varphi_A - \varphi_B) f(x, y, z) + c_2] = -(\varphi_A - \varphi_B) \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Die Kraft zwischen den Leitern soll mit den Maxwellschen Spannungen als Flächenkraft dargestellt werden, die an der in Abb. 4 angegebenen Fläche F angreift. Hier interessiert nur K_x (man kann jedoch leicht auf beliebiges \mathfrak{E} verallgemeinern):

$$\begin{aligned} K_x &= \int_F T_x dF = \frac{1}{8\pi} \int_F (E_x^2 - E_y^2 - E_z^2 + 2E_x E_y + 2E_x E_z) dF \\ &= (\varphi_A - \varphi_B)^2 \frac{1}{8\pi} \int_F \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 - \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} + 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial z} \right] dF. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$K_x = c_3 (\varphi_A - \varphi_B)^2, \quad (3)$$

K_x ist proportional dem Quadrat der Spannung zwischen den Oberflächen der Leiter.

Wie auf Seite 86, Gl. (1) dargestellt, liegt zwischen den Oberflächen von Waage und Substrat die Spannung

$$\Delta\varphi_{ES} \pm V - U.$$

Aus Gl. (3) erhält man damit für die Kraftwirkung zwischen Waage und Flüssigkeit

$$K_x = c_3 (\Delta\varphi_{ES} \pm V - U)^2. \quad (4)$$

¹⁷⁾ An dieser Stelle ist Δ das Zeichen für den Laplace-Operator.

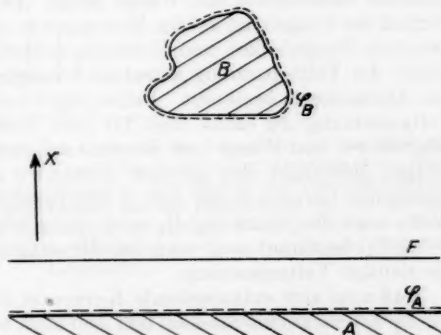


Abb. 4. Die Kraft zwischen den Leitern A und B soll mit den Maxwellschen Spannungen berechnet werden, die an der Fläche F angreifen. Die Fläche F liege senkrecht zur Richtung der zwischen den Leitern wirkenden Kraft. Bezeichnet man diese Richtung als x -Richtung, so ist die Kraft:

$$|\mathfrak{E}| = K_x = \int_F T_x dF.$$

Gl. (4) zeigt, daß es berechtigt ist, die durch eine homogene Doppelschicht entstehenden zusätzlichen Kraftwirkungen mit einer Spannung U zu kompensieren, die in der in Abb. 3c angegebenen Weise geschaltet ist; denn beim Aufbringen der Doppelschicht ändert sich lediglich die Potentialdifferenz $\Delta\psi_{ES}$ zwischen den Leiteroberflächen. Diese Änderung kann, wie man aus (4) ersieht, durch eine Änderung der Spannung U um den gleichen Betrag kompensiert werden. Der Proportionalitätsfaktor c_3 in Gl. (4), der nur von der Form der Leiteroberflächen abhängt, wird durch eine homogene Doppelschicht nicht geändert, denn eine solche Doppelschicht, die dünn im Verhältnis zu den makroskopischen Abmessungen der Leiter ist, ändert die Form der Äquipotentialfläche um den Leiter nicht.

Einfluß der Umgebung

Die bisherigen Überlegungen setzten stillschweigend voraus, daß für den Ausschlag des Waagebalkens nur das Feld zwischen Elektrode und Flüssigkeit wirksam war. Um aber empfindliche Wägungen zu ermöglichen, mußte die Apparatur gegen Luftbewegungen geschützt und deshalb in einen — allerdings relativ großen — Kasten eingebaut werden. Zwischen den Kastenwänden und der Waage treten zusätzliche Kraftwirkungen auf. Ihr Einfluß auf die Messungen der Voltaspannungen wurde experimentell untersucht.

Es erwies sich als zweckmäßig, Waage und Kastenwände, die aus Zinkblech bestanden, leitend zu verbinden¹⁸⁾. In den Ausführungen zu Abb. 3a wurde darauf hingewiesen, daß zwischen den Oberflächen zweier verbundener Leiter verschiedenen Materials eine Voltaspannung auftritt. Das gilt auch für Waage und Kastenwände. Um den störenden Einfluß dieser Potentialdifferenzen auf die Messungen zu erkennen und zu kompensieren, wurde statt der leitenden Verbindung eine kleine, regelbare Hilfsspannung (H_1) zwischen Kastenwand und Waage gelegt. Es lag nahe, anzunehmen, daß der Einfluß der Umgebung auf die Messungen in irgendeiner Weise vom Abstand d zwischen Waagebalken und Flüssigkeitsoberfläche abhängen würde. Deshalb wurde die Voltaspannung zwischen Flüssigkeit und Elektrode als Funktion des Abstandes d bestimmt. Dabei ergab sich folgendes Bild: Die gesuchte Voltaspannung $\Delta\psi$ erhält man für jede Potentialdifferenz H_0 zwischen den Oberflächen von Waage und Kastenwand richtig, wenn man bei beiden dazu nötigen Messungen den gleichen Abstand d einhält. Denn je zwei sich entsprechende Geraden in der Abb. 5 sind parallel und unterscheiden sich um $\Delta\psi$. Wenn man die Spannung H_1 noch entsprechend einregelt (in Abb. 5: $H_1 = +1,5$ V), bestimmt man auch bei Messungen mit verschiedenem Abstand d die richtige Voltaspannung.

Daß zwei sich entsprechende Kurven in der Abb. 5 parallel sein und sich um $\Delta\psi$ unterscheiden müssen, läßt sich auch wie folgt erklären: Angenommen, die Kastenwand sei weit entfernt und die Spannung U bereits so eingestellt, daß die Ausschläge des Waagebalkens gleich sind, dann ist $U = \Delta\psi_{ES}$ und — wie aus (1) S. 86 hervorgeht — die Spannung zwischen den Oberflächen von Elektrode und Substrat gleich $\pm V$. Nun werde die Kastenwand herangebracht, zwischen ihrer Oberfläche und der des Waagebalkens bestehe eine

¹⁸⁾ Leitende Verbindung zwischen Flüssigkeit und Kastenwänden ergab weniger befriedigende Ergebnisse.

Potentialdifferenz H_0 . Die Spannung zwischen den Oberflächen des Substrates und der Kastenwand ist dann $H_0 \pm V$. Den Ausschlag des Waagebalkens bestimmen jetzt:

die geometrische Anordnung von Waage, Substrat und Kastenwand, sowie die Spannungen

$$\pm V, H_0 \text{ und } H_0 \pm V. \quad (3)$$

Die Ausschläge des Waagebalkens werden nicht mehr gleich sein, sie lassen sich aber durch Nachstellen der Kompensationsspannung U um ΔU wieder ausgleichen.

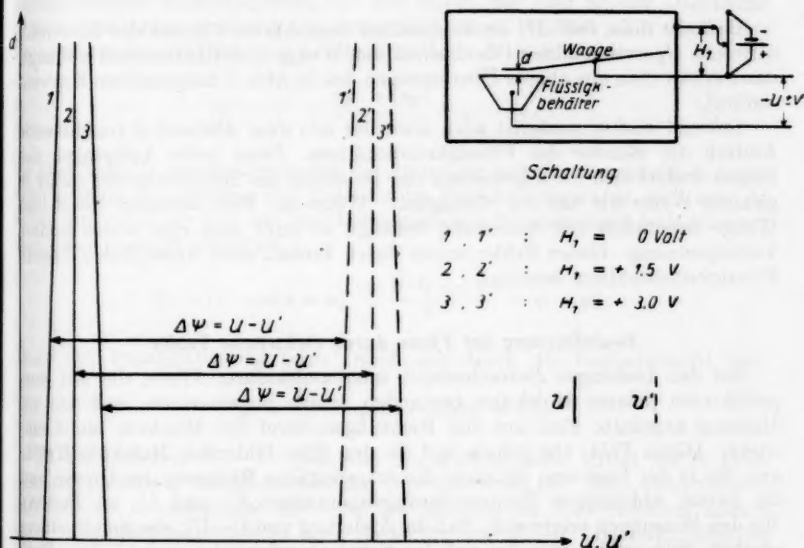


Abb. 5. Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Umgebung auf die Messungen. Die Kompensationsspannungen U und U' sind für verschiedene Abstände d des Waagebalkens von der Flüssigkeitsoberfläche angegeben. Der Einfluß von Potentialdifferenzen zwischen den Oberflächen des Waagebalkens und der Kastenwand auf die Messungen kann durch eine variable Spannung H_1 kompensiert werden. Die Anordnung von Waage, Flüssigkeitsbehälter und Kasten, sowie die Schaltung der Spannung H_1 sind schematisch dargestellt

Nun werde ein Film auf das Substrat gebracht, wieder sei die Kastenwand weit entfernt, und wieder kompensiere man so, daß die Ausschläge gleich sind. Dann ist $U' = \Delta\psi_{EF}$ und die Spannung zwischen den Oberflächen von Elektrode und Film gleich $\pm V$ (siehe (1') S. 86). Bringt man die Kastenwand an die alte Stelle, so bestimmen den Ausschlag des Waagebalkens auch diesmal:

die geometrische Anordnung der Leiter und die Spannungen

$$\pm V, H_0 \text{ und } H_0 \pm V.$$

Hat man die geometrische Anordnung nicht verändert, d. h. hier: hat man den Abstand zwischen Waage und Flüssigkeit beibehalten, so wird zum Kompensieren der zunächst verschiedenen Ausschläge das gleiche ΔU wie bei (3) nötig sein.

Mit einer in einen Kasten eingebauten Apparatur benötigt man demnach zur Kompensation auf gleiche Ausschläge ohne Film die Spannung $U^* = U + \Delta U$ und — wenn man den Abstand zwischen Flüssigkeit und Waage beibehält — mit Film die Spannung $U'^* = U' + \Delta U$. Die Umgebung hat das Meßergebnis nicht geändert, denn die Differenz der beiden Spannungen ist

$$U^* - U'^* = U - U' = \Delta\psi.$$

Bedenkt man, daß ΔU im allgemeinen vom Abstand d und der Potentialdifferenz H_0 zwischen den Oberflächen von Waage und Kastenwand abhängt, dann erhält man aus obigen Überlegungen den in Abb. 5 dargestellten Kurvenverlauf.

Störend wirkte zunächst auch noch der mit dem Abstand d zunehmende Einfluß der Ränder des Flüssigkeitsbehälters. Denn beim Aufbringen des Filmes ändert sich im allgemeinen das Potential des Behälterrandes nicht in gleicher Weise wie das der Flüssigkeit. Wenn das Feld zwischen Rand und Waage wesentlich zur Anziehung beiträgt, so mißt man eine etwas andere Voltaspannung. Dieser Fehler wurde durch Einbau eines wesentlich größeren Flüssigkeitsbehälters beseitigt.

Beeinflussung der Filme durch elektrische Felder

Bei den bisherigen Betrachtungen monomolekularer Filme, die aus ausgerichteten polaren Molekülen bestanden, wurde angenommen, daß das zur Messung angelegte Feld auf den Richtungszustand der Molekeln nicht einwirke. Dieses Feld übt jedoch auf die den Film bildenden Moleküle Kräfte aus, die in der Lage sein könnten, die ursprüngliche Richtung der Dipole und die davon abhängigen Kompensierungsspannungen U und U' zu ändern. Bei den Messungen zeigte sich, daß die Änderung von $U - U'$, die sich in einem starken Feld ergibt, von der auf das Substrat gebrachten organischen Substanz abhängt. Daraus kann man schließen, daß durch das Feld die Struktur des Filmes anders wird. Da für viele Substanzen keine Abhängigkeit der Voltaspannung von der Feldstärke festgestellt werden konnte, darf man annehmen, daß sich das Potential an der Substratoberfläche im Feld nur unwesentlich oder symmetrisch (siehe S. 91) ändert.

Nun soll der Einfluß des elektrischen Feldes auf Film und Voltaspannung untersucht werden. Nimmt man an, das Feld ändere je nach Richtung das Potential ψ_F der Filmoberfläche gegenüber einem Bezugspunkt auf ψ_F^+ bzw. ψ_F^- , so werden die Ausschläge des Waagebalkens ohne Film unverändert

$$\alpha_1 = c_1 (\Delta\psi_{ES} - U + V)^2 \text{ und } \alpha_2 = c_1 (\Delta\psi_{ES} - U - V)^2$$

und mit Film

$$\alpha'_1 = c_1 (\psi_E - \psi_F^+ - U' + V)^2 \text{ und } \alpha'_2 = c_1 (\psi_E - \psi_F^- - U' - V)^2$$

sein. Auf gleiche Ausschläge kompensiert man mit

$$U = \Delta\psi_{ES}$$

und — wie man sich leicht überzeugen kann — mit

$$U' = \psi_E - \frac{\psi_F^+ + \psi_F^-}{2}. \text{ Damit wird } U - U' = \frac{\psi_F^+ + \psi_F^-}{2} - \psi_S.$$

Das Potential ψ_F der Filmoberfläche gegenüber einem Bezugspunkt soll jetzt in zwei Summanden $\Delta\psi$ und φ zerlegt werden, deren erster $\Delta\psi$ sich aus Potentialsprüngen zusammensetzt, die sich durch das Feld an der Oberfläche ändern, und deren zweiter φ aus Potentialsprüngen gebildet wird, die bei der Umkehrung der Feldrichtung konstant bleiben. Man erhält dann:

$$U - U' = \frac{\Delta\psi^+ + \Delta\psi^-}{2} + \varphi - \psi_S.$$

Es liegt nahe¹⁹⁾, anzunehmen, daß die Änderung von $\Delta\psi$ ausschließlich durch verschiedene Ausrichtung der Molekeln im Feld hervorgerufen, daß also $\Delta\psi$ selbst nur durch die von den Molekülen gebildete Doppelschicht bedingt wird. Man kann deshalb schreiben:

$$U - U' = 4\pi n m_0 \frac{\cos \vartheta^+ + \cos \vartheta^-}{2} + \varphi - \psi_S.$$

Denn der Potentialsprung beim Durchgang durch die Doppelschicht war:

$$\Delta\psi = 4\pi n m_0 \cos \vartheta \text{ (siehe S. 82).}$$

In die Differenz $U - U'$ geht also das arithmetische Mittel der in Feldrichtung fallenden Komponenten der Dipolmomente ein. Man sieht daraus, daß sich die ursprüngliche Richtung des Moleküls im Feld durchaus ändern kann, ohne daß man dies an einer Änderung von $U - U'$ bemerkt, nämlich dann, wenn $\cos \vartheta^+ + \cos \vartheta^- = 2 \cos \vartheta$ ist. Nur eine bevorzugte Zunahme bzw. Störung des Ordnungszustandes der Molekeln, die allerdings bei vielen Filmen plausibel ist, wird sich in den Meßergebnissen äußern. So können z. B. Filme aus bereits senkrecht zur Oberfläche stehenden Molekülen nur in ihrer Ordnung gestört, flach liegende Molekeln anderen Filme dagegen ausgerichtet werden. Die hier betrachteten Filme, bei denen das positive Ende des Dipols nach oben zeigt, haben bei vollkommener Orientierung, d. h. wenn die Moleküle senkrecht zur Oberfläche stehen, eine größere Voltaspannung als bei teilweiser Orientierung. Beobachtet man mit zunehmender Feldstärke eine Vergrößerung der Voltaspannung, so muß man annehmen, daß im Felde der

¹⁹⁾ Man könnte auch annehmen, daß sich durch Einwirkungen des Feldes die Assoziationen zwischen Substrat- und Filmmolekülen ändern, denn diese liefern einen wesentlichen Beitrag zur Voltaspannung (siehe S. 3). Auch die „Dichte“ n der Moleküle auf der Oberfläche könnte durch das Feld unsymmetrisch geändert werden. Eine nichtelastische Verformung der polaren Gruppe des Moleküls im Felde würde die Voltaspannung ebenfalls ändern.

Ordnungszustand der Molekeln zunimmt, ohne daß er bei entgegengesetzter Feldrichtung entsprechend gestört wird. Das arithmetische Mittel der Richtungscosinus ist größer geworden. Eine Verkleinerung der Voltaspannung wird man dann als eine durch das Feld entstehende zusätzliche Störung der Ordnung des Filmes erklären.

Aufbau der Apparatur

Abb. 6 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die Waage und die zu untersuchende Flüssigkeit befanden sich, gegen Luftströmungen geschützt, in einem Holzkasten von der Größe $50 \times 45 \times 35$ cm, der innen mit Zinkblech ausgeschlagen war und durch einen Schiebedeckel verschlossen werden konnte. Der Deckel, die Seiten und die Rückwand hatten je ein Glasfenster; durch

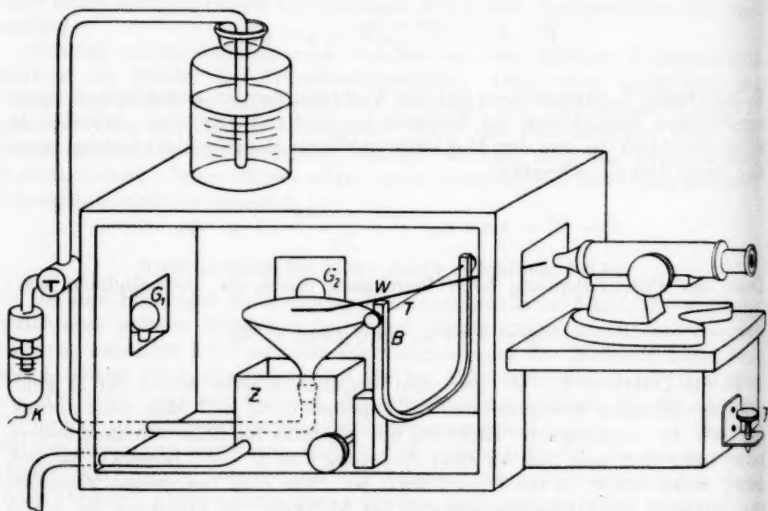


Abb. 6. Aufbau der Apparatur. Beschreibung im Text

die Fenster wurde die Apparatur beobachtet und beleuchtet. Die Glasscheiben waren mit einer leitenden Schicht überzogen: denn die Meßapparatur mußte gegen äußere Felder geschützt und Aufladungen des Glases vermieden werden. Durch eine verschließbare Bohrung im Deckel (Durchmesser 1 cm) ließ sich eine feine Pipette einführen. Da Erschütterungen genaue Messungen ziemlich erschwerten, wurde der Kasten auf einen Steintisch gestellt. Ein Glasrichter (Durchmesser 12 cm) in der Mitte des Kastens nahm das Substrat ($0,01$ n-HCl) auf. Es konnte mittels eines Glasrohres, eines Dreiwegehahnes und einer 2,5 l fassenden Vorratsflasche erneuert werden, wie aus der Skizze ersichtlich ist. Die überlaufende Flüssigkeit sammelte sich in einem Blechgefäß unter dem Trichter und lief von dort ab. Der Trichter war durch Schläufe mit dem

Glasrohr verbunden, so daß er zum Reinigen leicht ausgewechselt werden konnte. Eine Kalomelelektrode am freien Ende des Dreiwegehahnes stellte leitende Verbindung zwischen der Flüssigkeit und den elektrischen Schaltelementen her.

Die Waage — im folgenden mit W_1 bezeichnet — bestand aus einem stabilen U-förmigen Bügel aus Aluminium; seine oberen Enden waren durchbohrt und nahmen die Torsionsköpfe auf. Als Torsionsdraht diente ein $35\ \mu$ starker und 20 cm langer Platindraht. Auf diesen war der Waagebalken gekittet, ein etwa $100\ \mu$ starkes und 16 cm langes, mit Gold bedampftes Glasröhrchen. Als Kitt wurde ein leitender Lack benutzt, eine Suspension von Kohle in Schellack. Die Waage konnte von außen gehoben und gesenkt werden. Ein Ende des Waagebalkens befand sich über der Flüssigkeit und diente als Elektrode, das andere Ende trug als Marke (M) ein dünnes Drähtchen, so gebogen, daß es etwa parallel zum Torsionsdraht lag. Durch das in der Abbildung rechte, halbdurchlässig mit Gold bedampfte Glasfenster wurde der Ausschlag dieser Marke mit einem Mikroskop beobachtet.

Das Mikroskopobjektiv hatte 10fache Vergrößerung und eine weit vorn liegende vordere Hauptebene. Mit einer Justierschraube (J) ließ sich das Mikroskop so stellen, daß sich das Bild der Marke mit einem horizontalen Faden im 12fach vergrößernden Okular nahezu deckte oder einen sehr spitzen Winkel bildete. So konnten außerordentlich kleine Ausschläge noch gut beobachtet werden. Beleuchtet wurden diese Marken durch eine in der Skizze links stehende Glühlampe G_1 .

Ein im Deckel befindliches Meßfernrohr wurde auf das als Elektrode dienende Ende des Waagebalkens und sein auf der Flüssigkeitsoberfläche erscheinendes Spiegelbild eingestellt. Damit konnte leicht der Abstand des Waagebalkens von der Flüssigkeitsoberfläche bestimmt werden. Zur Beleuchtung diente die hinter dem rückwärtigen Fenster liegende Glühlampe G_2 .

Um die Waage möglichst empfindlich zu machen, erwies es sich als zweckmäßig, den Waagebalken so zu biegen, daß der Schwerpunkt in die Nähe des Drehpunktes kam. Die Richtkraft des Torsionsdrahtes bewirkte dann die Stabilität der Waage.

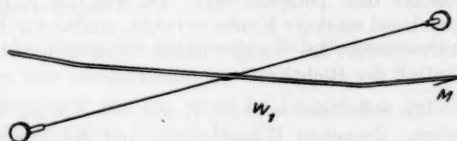


Abb. 7. Waagebalken und Torsionsdraht der Waage W_1 . Auf das in der Abbildung rechte Ende des Waagebalkens ist ein dünnes Drähtchen M gekittet, das als Beobachtungsmarke dient

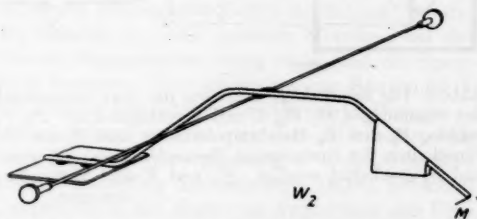


Abb. 8. Waagebalken und Torsionsdraht der Waage W_2 . An das linke Ende des Waagebalkens ist eine Aluminiumfolie gekittet, die parallel zur Flüssigkeitsoberfläche liegt und als Elektrode dient. Das rechte Ende trägt ein entsprechendes Gegengewicht und ein dünnes Drähtchen M als Beobachtungsmarke

mußten, mit einem Drehspulvoltmeter von nur 300 mV Endausschlag gemessen werden.

Das geerdete Gehäuse und der Waagebalken ließen sich durch die Spannung H_1 auf verschiedenes Potential legen, um eventuell störende Potentialunterschiede zwischen den Oberflächen des Zinkbleches, mit dem der Kasten ausgeschlagen war, und des Waagebalkens auszugleichen. Sämtliche Spannungsquellen konnten — wie in der Schaltskizze dargestellt — durch Relais gleichzeitig zu- und abgeschaltet werden.

Substrat war eine 0,01 normale Lösung von Salzsäure in einfach destilliertem Wasser.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden meist in Petroläther gelöst. Die Raumtemperaturen lagen zwischen 20 und 22° C.

Die Feldstärke an der Oberfläche der Flüssigkeit konnte zwischen 20 V/cm und 700 V/cm variiert werden. Dazu wurden Elektroden verschiedener Formen benutzt und die Spannungen V und die Direktionskräfte der Waage geändert. Für die meisten Messungen war jedoch $V \cong 30$ Volt.

Die gemessenen Voltaspannungen sind Maximaleffekte. (Diese werden manchmal auch mit $\Delta\psi_\infty$ bezeichnet. Im allgemeinen hängt nämlich die Voltaspannung $\Delta\psi$ nur solange von der Zahl der Moleküle pro cm^2 ab, bis die dichteste monomolekulare Schicht erreicht ist. Gibt man weitere Moleküle auf die Flüssigkeitsoberfläche, so steigt die Voltaspannung nicht mehr an.)

Durchführung der Messungen

Vor jeder Messung wurde zunächst der Trichter mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt, ausgiebig mit Wasser abgespült und nach dem Einsetzen in die Apparatur durch Überlaufenlassen des Substrates nochmals gründlich gespült, dann der Kasten geschlossen und die Waage gesenkt, bis sich die Elektrode dicht (etwa 5 mm) über der Flüssigkeitsoberfläche befand. Bei der zuerst beschriebenen Waage W_1 dauerte es dann mehrere Minuten, bei der Waage W_2 etwa eine Minute, bis der Waagebalken ruhig stand und die Spannungsquellen zugeschaltet werden konnten. Nun mußte die der Spannung V entsprechende günstigste Wägelage durch Nachstellen des Abstandes Waage . . . Substrat gefunden werden. Anschließend wurde mit dem Mikroskop die Änderung des Ausschlages α beim Umpolen der Spannung V beobachtet und mit der Spannung U auf gleichen Ausschlag kompensiert. Dabei verschob sich im Falle ungenügender Kompensation die Marke im Augenblick des Umpolens nach oben oder unten entsprechend zu geringem oder zu großem U . Ein völliger Stillstand der Waage konnte nicht erreicht werden, auch bei richtiger Kompensation sah man im Mikroskop noch ein schwaches Zucken der Marke, d. h. eine schwache Bewegung der Marke nach oben und wieder nach unten. Trotzdem — vielleicht auch gerade deshalb — ließ sich der Zeitpunkt der richtigen Kompensation gut erkennen. Waren die so erhaltene Spannung U abgelesen und die Spannungsquellen abgeschaltet, so wurde die zu untersuchende monomolekulare Schicht auf die Flüssigkeitsoberfläche gebracht: mit einer Pipette gab man einen Tropfen der in Petroläther gelösten Substanz durch die Bohrung im Kastendeckel auf das Substrat. Der Film

breitete sich sofort aus. Die Kompensationsspannung U' ergab sich — genau wie vorher U — durch Kompensieren auf gleichen Ausschlag. Aus der Differenz $U - U'$ erhält man die Voltaspannung $\Delta\psi$:

$$U - U' = \Delta\psi.$$

Ablesegenauigkeit

Die Ablesegenauigkeit der Waage W_1 wurde experimentell bestimmt durch mehrmaliges Kompensieren der Voltaspannung $\Delta\psi_{ES}$ für dieselbe Oberfläche. Aus den so erhaltenen Kompensationsspannungen U ergibt sich dann als mittlerer Fehler einer Einzelmessung etwa $\pm 1,5$ mV. Bei der Waage W_2 wird dieser Ablesefehler etwa ± 2 mV betragen.

Empfindlichkeit der Waage W_1

Die mechanische Empfindlichkeit E_m der Waage soll gleich dem Ausschlag der Elektrode sein, den eine Kraft von 10^{-6} p (Pond) bewirkt, die am Ende des Waagebalkens angreift. Zur Bestimmung dieser Empfindlichkeit wurden kleine Reiter aus 35μ starkem Pt-Draht auf den Waagebalken gelegt, die Lage des so belasteten Waagebalkens fixiert und die Nullage nach Abwerfen des Reiters feststellt. Ein 0,6 cm vom Drehpunkt der Waage entfernt aufgehängter Reiter von 0,5 cm Länge ergab einen Ausschlag der 8,4 cm langen Hälfte des Waagebalkens von 0,45 cm. Nimmt man an, daß in diesem Bereich der Ausschlag der Kraft proportional ist, so ergibt sich eine Empfindlichkeit

$$E_m = 0,06 \text{ cm Ausschlag pro } 10^{-6} \text{ p.}$$

Im Laufe der Versuche wurden noch empfindlichere Waagen gebaut, die bis zu 0,15 cm Ausschlag pro 10^{-6} p zeigten. Bei diesen Waagen ersetzte ein etwa 10μ starker, mit Gold bedampfter Glasfaden den Torsionsdraht. Diese Waagen erwiesen sich jedoch als zu empfindlich in der Handhabung.

Außerdem wurde die elektrische Empfindlichkeit (E_{el}) der Waage W_1 untersucht. Das soll die Änderung des Ausschlages sein, die unter Versuchsbedingungen ein Mehr an Spannung von 1 mV erzeugt. Dazu wurde die Verschiebung der Marke am Waagebalken gemessen, die sich ergab, wenn man die Spannung von V auf $V + \Delta V$ erhöhte. Ein ΔV von 125 mV verschob die Marke um zwei Skalenteile eines Meßokulares ($= 32 \mu$), -125 mV verschoben sie um den gleichen Betrag in der anderen Richtung. Da unter diesen Bedingungen offenbar Linearität zwischen ΔV und $\Delta\alpha$ besteht, ergibt sich

$$E_{el} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm/mV.}$$

Der Genauigkeit in der Potentialmessung von $\pm 1,5$ mV entspricht eine Genauigkeit in der Ablesung des Ausschlages der Marke von $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ cm oder eine Genauigkeit in der Bestimmung einer am Ende des Waagebalkens angreifenden Kraft von $\pm 6 \cdot 10^{-10}$ p.

Diese hohe Empfindlichkeit beruht auf dem Prinzip der Messung: der Kompensation der Ausschläge beim Umpolen und der Beobachtung bei Ausschlägen, die ganz kurz vor dem Übergang in die instabile Lage, also ganz kurz vor dem Umkippen des Waagebalkens liegen. Die hohe Empfindlichkeit läßt sich mit dieser Waage wohl nur für derartige elektrische Messungen erreichen.

Bestimmung der Voltaspannung mit einer Interferenzapparatur

Um auch in stärkeren elektrischen Feldern Voltaspannungen messen zu können, wurde ein zweites Verfahren entwickelt, dessen Anordnung in Abb. 10 skizziert ist. Im Prinzip unterscheidet sich diese Methode von der vorher be-

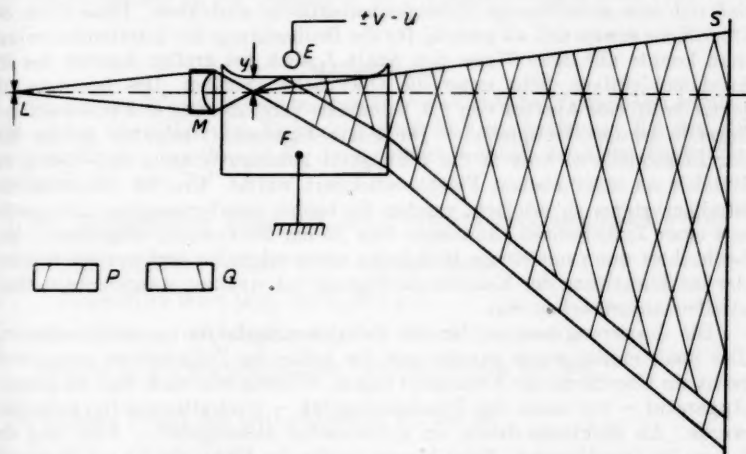


Abb. 10. Interferenzapparatur. Beschreibung im Text

schriebenen nur dadurch, daß die Elektrode (E) feststeht und die vertikalen Verschiebungen der Flüssigkeitsoberfläche, die sich beim Anlegen einer Spannung zwischen Elektrode und Flüssigkeit ergeben, mit einem Interferenzverfahren beobachtet werden. In bezug auf Potentiale, Kräfte und Kompensation gelten auch für diese Messungen die vorher (S. 85f.) entwickelten Gedankengänge.

Mit der Spannung U und U' wurde auf gleiche Verschiebung der Interferenzstreifen kompensiert und aus der Differenz $U - U'$ erhielt man die Voltaspannung $\Delta\psi$. Ein störender Einfluß der Umgebung konnte nicht festgestellt werden. Die elektrische Schaltung war ähnlich wie bei der vorigen Apparatur.

Das von Wolter angegebene Interferenzverfahren beruht auf folgendem Prinzip: Ein Mikroskopobjektiv (M) bildet einen mit monochromatischem Lichte beleuchteten waagerechten Spalt L in das Flüssigkeitsgefäß F ab. Von dem Bild des Spaltes fällt ein Teil P des Lichtes direkt auf den Schirm

S , der Teil Q erst nach Reflexion an der Flüssigkeitsoberfläche. Wenn die beiden Bündel P und Q kohärent sind, entsteht auf dem Schirm S ein System von Interferenzstreifen. Legt man zwischen die Elektrode E und das Flüssigkeitsgefäß F eine Spannung, so wird die Flüssigkeitsoberfläche angehoben. Dabei ändert sich der Abstand y zwischen dem Bild des Spaltes und der Flüssigkeitsoberfläche und die Lage der Interferenzstreifen. Mit dieser Anordnung lassen sich sehr kleine Verschiebungen der Flüssigkeitsoberfläche beobachten.

Aufbau der Apparatur

Die Flüssigkeit befand sich in einer $6 \times 4,5 \times 4$ cm großen Glasküvette, deren Vorder- und Hinterwand 0,5 cm höher als die Seitenwände waren, so daß sich eine sattelförmige Flüssigkeitsoberfläche ausbildete. Diese Form der Oberfläche erwies sich als günstig für die Beobachtung der Interferenzstreifen; man konnte auf diese Weise den Spalt L auch bei großer Apertur des Mikroskopobjektives dicht unter die Oberfläche abbilden. Das benutzte Objektiv hatte eine Apertur von 0,3, zehnfache Vergrößerung und eine weit vorn liegende vordere Hauptebene. Die letzte Eigenschaft erlaubte es, das Bild der Lichtquelle so weit in die Flüssigkeit hineinzuverlegen, daß Teil Q des Bündels an einer ebenen Fläche reflektiert wurde. Um die Intensität des Streifensystems zu erhöhen, wurden die beiden interferierenden Lichtquellen mit einer Zylinderlinse (Achromat von 25 cm Brennweite) abgebildet. Man beobachtete dann mit einem Meßokular einen schmalen senkrechten Streifen, der bei Einhaltung der Kohärenzbedingung von dunklen waagerechten Querstreifen unterbrochen war.

Die Justierung war — für ein Interferenzverfahren — nicht schwierig. Der Spalt mußte genau parallel und die Achse der Zylinderlinse genau senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit liegen. Wichtig war auch, daß die gesamte Apparatur — vor allem das Flüssigkeitsgefäß — erschütterungsfrei aufgestellt wurde. Als Elektrode diente ein zylindrischer Messingstab — 3 cm lang und 0,6 cm im Durchmesser. Beim Messen mußte die Elektrode bis auf Bruchteile eines Millimeters an die Flüssigkeitsoberfläche herangebracht werden, ohne die Apparatur zu erschüttern. Deshalb wurde die Elektrode an einem Justiertischen befestigt, welches mit einem mikroskopartigen Grob- und Feintrieb gehoben und gesenkt werden konnte. Die Konstruktion des Tischehens erlaubte es, die zylindrische Elektrode so einzustellen, daß deren Achse parallel zur Oberfläche und senkrecht zur optischen Achse des Systems stand und daß das elektrische Feld zwischen Elektrode und Flüssigkeit auf dasjenige Gebiet der Flüssigkeitsoberfläche wirkte, an dem die beobachteten Strahlen reflektiert wurden. Küvette und Mikroskopobjektiv waren gleichfalls auf Justiertischen befestigt.

Durchführung der Messungen

Nach dem Justieren der Apparatur wurde die Elektrode sehr nahe an die Oberfläche des Substrates gebracht, die Spannungen eingeschaltet und mit der Spannung U auf gleiche Verschiebung der Interferenzstreifen beim Umpolen der Spannung V kompensiert, dann U abgelesen, ausgeschaltet und die Elektrode etwas von der Substratoberfläche entfernt. Anschließend wurde ein Tropfen der in Petroläther gelösten Substanz auf das Substrat gebracht

und die Elektrode wieder gesenkt, sobald sich der Film ausgebreitet hatte. Die Spannung U' ermittelte man dann genau wie U durch Kompensieren auf gleiche Verschiebung der Interferenzstreifen. Die gesuchte Voltaspannung $\Delta\psi$ ergab sich aus der Differenz $U - U'$:

$$\Delta\psi = U - U'.$$

Die Ablesegenauigkeit war etwa ± 100 mV, also wesentlich geringer als die der Waagen.

Die Meßergebnisse, die mehr qualitativen Charakter hatten, stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den mit der Waage erhaltenen überein.

Die Feldstärke an der Oberfläche der Flüssigkeit betrug etwa 1000 V/cm.

Meßergebnisse

Die mit der Waage W_1 gemessenen Werte wurden bei Feldstärken erhalten, die an der Oberfläche der Flüssigkeit etwa 20 V/cm betrugen. Bei den Messungen, die mit der Waage W_2 durchgeführt wurden, lagen die Feldstärken zwischen 400 und 700 V/cm.

Die Meßergebnisse sollen mit den Frumkinschen verglichen werden²⁰⁾.

1. Stearinsäure, reinst, in Petroläther gelöst.

Frumkins Wert (Fr): $\Delta\psi = 385$ mV.

Mit der Waage W_1 wurden folgende Werte gemessen:

$$\Delta\psi(\text{mV}) = 386/384/385/383/386/380/390/381/384/387/388.$$

Der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels ist

$$\cong 1 \text{ mV}$$

man erhält

$$\Delta\psi = 385 \pm 1 \text{ mV}$$

und mit einer anderen Meßreihe

$$\Delta\psi = 385 \pm 0,5 \text{ mV}.$$

Mit der Waage W_2 ergaben sich:

$$\Delta\psi(\text{mV}) = 386/389/385/389/390/389/384/390.$$

Daraus erhält man

$$\Delta\psi = 388 \pm 1 \text{ mV}.$$

²⁰⁾ A. Frumkin, Z. physik. Chem. **109**, 34 (1924); **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925); **123**, 321 (1926).

2. Ölsäure, reinst, mit Petroläther.

$$Fr: \Delta\psi = 255 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 271 \pm 1 \text{ mV}^{21}),$$

$$W_2: \Delta\psi = 274 \pm 1 \text{ mV}.$$

3. Palmitinsäure, in Petroläther gelöst (ohne Angabe des Reinheitsgr.)

$$Fr: \Delta\psi = 390 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 376 \pm 1,5 \text{ mV},$$

$$W_2: \Delta\psi = 385 \pm 1 \text{ mV}.$$

4. Myristinsäure, in Petroläther gelöst (ohne Angabe des Reinheitsgr.)

$$Fr: \Delta\psi = 382 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 385 \pm 2 \text{ mV},$$

$$W_2: \Delta\psi = 389 \pm 2 \text{ mV}.$$

5. Laurinsäure, etwa 95%.

$$Fr: \Delta\psi = 319 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 310 \pm 2,5 \text{ mV},$$

$$W_2: \Delta\psi = 318 \pm 4 \text{ mV}.$$

6. Caprinsäure, etwa 92%.

$$Fr: \Delta\psi = 329 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 304 \pm 2 \text{ mV},$$

$$W_2: \Delta\psi = 357 \pm 3 \text{ mV}.$$

Die Einzelwerte waren dabei:

$$W_2: \Delta\psi = 373/355/350/367/362/350/358/350/353/353 \text{ mV}.$$

7. Heptylsäure (ohne Angabe der Reinheit).

$$Fr: \Delta\psi = 332 \text{ mV},$$

$$W_1: \Delta\psi = 340 \pm 2,5 \text{ mV},$$

$$W_2: \Delta\psi = 368 \pm 4 \text{ mV}.$$

Die Einzelwerte waren dabei:

$$W_2: \Delta\psi = 360/375/375/363 \text{ mV}.$$

²¹⁾ Die mit W_1 bezeichneten Ergebnisse wurden mit der Waage W_1 erhalten, also bei Feldstärken von etwa 20 V/cm an der Flüssigkeitsoberfläche. Die mit W_2 bezeichneten mit der Waage W_2 , die entsprechenden Feldstärken lagen zwischen 400 und 700 V/cm.

8. Triolein, mit Petroläther verdünnt.

Fr: $\Delta\psi = 341$ mV (nicht als Maximaleffekt angegeben),

$W_1: \Delta\psi = 388 \pm 0,5$ mV,

$W_2: \Delta\psi = 388 \pm 1$ mV.

9. Cetylalkohol, in Petroläther gelöst.

Fr: $\Delta\psi = 411$ mV (nicht als Maximaleffekt angegeben),

$W_1: \Delta\psi = 426 \pm 2,5$ mV,

$W_2: \Delta\psi = 430 \pm 2,5$ mV.

Die Ergebnisse zeigen:

Die Voltaspannung läßt sich mit der Waage W_1 gut bestimmen, in der Regel kann man mit 10 Messungen $\Delta\psi$ bis auf 1 mV oder $1/4\%$ genau angeben, sofern es möglich ist, den Aufbau des Filmes mit entsprechender Genauigkeit zu reproduzieren.

Die Werte stimmen qualitativ mit den Frumkinschen überein. Dabei müssen die folgenden Umstände berücksichtigt werden: Im allgemeinen standen keine reinsten Substanzen zur Verfügung, und es war kein mehrfach destilliertes Wasser zum Ansetzen des Substrates vorhanden. Außerdem hatte die Schubspannung, die durch die Bewegung der Filmmolekeln bedingt wird²²⁾, weder bei den oben angeführten noch bei den Frumkinschen Messungen definierte Werte. (Das ist nur zu erreichen, wenn die Schubspannung der Filme, deren $\Delta\psi$ man bestimmen will, gleichzeitig mit einer Langmuir-schen Waage gemessen wird)²³⁾.

Vergleicht man die mit den Waagen W_1 und W_2 erhaltenen Meßergebnisse, so fällt folgendes auf:

Nur die Voltaspannung von Triolein, einer Substanz, die aus Molekülen mit 57 Kohlenstoffatomen besteht, ist unabhängig von der Feldstärke an der Flüssigkeitsoberfläche.

Bei Substanzen wie Stearinsäure und Ölsäure mit 18, Cetylalkohol mit 16 und Myristinsäure mit 14 kettenförmig angeordneten C-Atomen, ist eine geringe Zunahme der Voltaspannung (etwa 1%) mit der Feldstärke zu verzeichnen, die aber noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Bei Palmitinsäure mit 16 und Laurinsäure mit 12 C-Atomen steigt die Voltaspannung in starken Feldern (400–700 V/cm) um 2,5%: auch dieser Betrag liegt nur wenig außerhalb der Fehlergrenzen.

²²⁾ Die Schubspannung ist ein zweidimensionales Analogon zum dreidimensionalen Druck.

²³⁾ Siehe z. B. W. D. Harkins, J. chem. Physics **1**, 852 (1933) oder J. H. Schulman u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 259 (1931) u. **135**, 430 (1932).

Die Voltaspannung von Caprinsäure (10 C-Atome) und Heptylsäure (7 C-Atome) dagegen steigt in den angelegten Feldern merklich an. Das $\Delta\psi$ dieser kürzeren Moleküle nimmt maximal um 20% bei Caprinsäure und 10% bei Heptylsäure zu. Die Werte der mit der Waage W_2 in starken Feldern gemessenen Voltaspannung von Caprinsäure streuen relativ stark, offenbar deshalb, weil die Feldstärke — von der ja $\Delta\psi$ abhängt — nicht für alle Messungen gleich war.

Die Annahme, die Änderung der Voltaspannung sei dadurch bedingt, daß die ursprüngliche Orientierung der Filmmolekeln im Felde bevorzugt zu- oder abnehme (S. 91), ist durchaus vereinbar mit dem Bilde, das man im allgemeinen von den Filmen hat²⁴⁾. Danach muß man sich Monoschichten aus kettenförmigen Fettsäuremolekülen mit 12 und mehr C-Atomen als kondensierte Filme vorstellen. Kondensierte Filme deshalb, weil ihre Stabilität durch die Adhäsionskräfte zwischen den Filmmolekülen bedingt wird. Fettsäuremoleküle mit 11 und weniger C-Atomen bilden gasförmige Schichten²⁵⁾: die Filmmoleküle sind unabhängig voneinander auf der Oberfläche beweglich und liegen auch flach, wenn genügend Platz vorhanden ist. Man hat sich also mit zunehmender Zahl der C-Atome eine zunehmende Orientierung der Molekeln senkrecht zur Oberfläche vorzustellen. Da die Adhäsionskräfte zunehmen, werden die Moleküle auch weniger beweglich. Filme aus Fettsäuremolekülen, die 16 und mehr C-Atome haben, sind fest; die Molekeln sind kaum noch gegeneinander zu verschieben.

Bei den hier durchgeführten Messungen zeigte sich, daß die Voltaspannung von Filmen, die aus Molekülen mit 12 und mehr C-Atomen bestehen, im Felde kaum geändert wird und daß $\Delta\psi$ ansteigt, wenn die Filmmoleküle weniger als 12 C-Atome haben. Will man also die Änderung der Voltaspannung mit einer Änderung in der Orientierung erklären, so kann man aus den Meßergebnissen schließen, daß die Orientierung der gasförmigen Filme im Felde bevorzugt zunimmt und daß sie sich bei kondensierten Filmen um so weniger ändert, je mehr C-Atome ihre Moleküle haben. Bei den elektrischen Messungen zeigt sich — genau wie bei den mechanischen — bei 12 C-Atomen eine starke Zunahme der Stabilität.

Um darüber hinausgehende quantitative Ergebnisse zu erhalten, wird es nötig sein, derartige Voltaspannungen als Funktion der Zahl n der Moleküle pro cm^2 der Oberfläche zu bestimmen. Vor allem könnte sich bei gasförmigen Filmen geringer Konzentration eine starke Abhängigkeit der Voltaspannung von der Feldstärke ergeben, denn bei solchen Filmen liegen die Moleküle flach auf der Oberfläche. Man müßte dann die elektrischen Messungen mit Schubspannungsmessungen kombinieren, die man mit einer Langmuir-Waage gleichzeitig durchführt.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Lochte-Holtgreven, dessen wertvolle Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte,

²⁴⁾ Siehe N. K. Adam, l.c.

²⁵⁾ Die Bezeichnung „kondensiert“ und „gasförmig“ sind den Zustandsänderungen der realen Gase entnommen; die Oberflächenfilme verhalten sich in mancher Beziehung ähnlich wie die realen Gase.

und Herrn Professor Dr. H. Wolter, der das Thema stellte und die Arbeit durch stete Anteilnahme förderte, möchte Verfasser an dieser Stelle seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1955.

Zur Durchführung des Tomonaga-Verfahrens in einer skalaren Modelltheorie

Von Klaus Meyer

Inhaltsübersicht

Das Tomonaga-Verfahren wird dazu benutzt, den Grundzustand eines einfachen Systems (skalares Mesonfeld, skalar gekoppelt an ein skalares Quellteilchen) sowie die effektive Masse des „angezogenen“ Quellteilchens zu bestimmen. Es zeigt sich, daß man ein Resultat erhält, das für schwache Kopplung mit dem der Störungstheorie 2. Ordnung übereinstimmt.

Die Behandlung gekoppelter Felder mit Hilfe der Störungstheorie für schwache Kopplung stößt auf zwei wesentliche Schwierigkeiten: Es ist mehrfach gezeigt worden, daß die so gewonnenen Reihen nach Potenzen der Kopplungskonstanten divergieren, gelegentlich hat man vermutet, daß sie semikonvergent sind¹⁾. Wenn die letzte Vermutung zutreffen sollte, sind von diesen Entwicklungen höchstens die ersten Glieder für sehr kleine Kopplungskonstanten brauchbar. In einigen wichtigen Fällen ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt, und zwar bei der Kopplung von Nukleonen an das Mesonfeld oder bei der Kopplung von Elektronen an das Phononenfeld im Festkörper. Um dieser Schwierigkeit auszuweichen, hat man sich bemüht, andere Methoden zu entwickeln, die keinen Gebrauch von der Entwicklung nach Potenzen der Kopplungskonstanten machen. Tomonaga²⁾ hat ein einfaches Variationsverfahren angegeben, das in verschiedenen Fällen in mehr oder weniger abgeänderter Form Anwendung gefunden hat³⁾.

In der vorliegenden Arbeit, die sich eng an eine Arbeit von Heber⁴⁾ anschließt, soll dieses Verfahren auf ein einfaches Modell angewendet werden, das die zugehörigen Rechnungen ohne größere Schwierigkeiten durchzuführen gestattet, so daß sich leicht ein genauer Überblick über die Tragweite des Verfahrens gewinnen läßt. Besonderer Wert wird auf eine methodisch klare Darstellung gelegt. Das behandelte Modell ist ein skalares reelles Mesonfeld, skalar gekoppelt an eine skalare, langsam bewegte Quelle. Das Ziel der Überlegungen ist die Bestimmung der Energie des Grundzustands, sowie der effektiven Masse des „angezogenen“ Quellteilchens im Grundzustand für kleine Gesamtimpulse des Systems.

¹⁾ Siehe etwa W. Thirring, *Helv. phys. Acta* **26**, 33 (1953); F. J. Dyson, *Physic. Rev.* **85**, 631 (1951).

²⁾ S. Tomonaga, *Progr. Theor. Phys.* **2**, 6 (1947).

³⁾ Siehe dazu etwa die in ⁴⁾ angegebene Literatur.

⁴⁾ G. Heber, *Ann. Physik* **6**, Folge, **15**, 157 (1955).

§ 1. Vorbemerkungen

Das benutzte Modell wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H = \sum_{\mathbf{r}} \omega_{\mathbf{r}} a_{\mathbf{r}}^* a_{\mathbf{r}} + \frac{g}{\sqrt{2V}} \sum_{\mathbf{r}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{r}}} (a_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{r}}^* e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}) + \frac{p^2}{2k}. \quad (1)$$

$\omega_{\mathbf{r}} = \sqrt{\mu^2 + k^2}$, μ Ruhemasse des Mesons; g Kopplungskonstante V Normierungsvolumen; H Ruhemasse des Quellteilchens; $a_{\mathbf{r}}^*$, $a_{\mathbf{r}}$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Mesons im Zustand \mathbf{r} mit

$$[a_{\mathbf{r}}, a_{\mathbf{r}}^*] = \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}}, \quad [a_{\mathbf{r}}^*, a_{\mathbf{r}'}^*] = [a_{\mathbf{r}}, a_{\mathbf{r}'}] = 0,$$

p Impuls- und r Ortsoperator des nackten Quellteilchens. Der der Nullpunktsenergie entsprechende Term ist als belanglos weggelassen worden. Ferner ist $\hbar = 1$, $c = 1$.

Bekanntlich treten als Resultat der Störungstheorie für schwache Kopplung divergente Ausdrücke auf, die sich auch in einer „intermediate-couplings-Theorie“ nicht vermeiden lassen. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, versuchen wir, alle Summen oder Integrale an einer oberen Grenze abzuschneiden. Als Abschnide radius wählen wir die Nukleonenruhemasse κ . Dies entspricht auch der konsequenten Durchführung des angenommenen nichtrelativistischen Modells, da dann sehr große Impulse des Quellteilchens keinen wesentlichen Beitrag zum Resultat ergeben.

Zur Bestimmung der effektiven Masse des angezogenen Quellteilchens wird später die Energie des Grundzustands in der Form

$$E_0 = E_s + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa^*}$$

entwickelt. E_s ist die vom Gesamtimpuls \mathfrak{B} des Systems unabhängige Selbstenergie, κ^* dann direkt die effektive Masse für kleine $|\mathfrak{B}|$, die für größere $|\mathfrak{B}|$ als Funktion von $|\mathfrak{B}|$ anzusehen wäre.

Man hat sich noch klar zu machen, daß diese Definition einen vernünftigen Sinn hat, daß κ^* eine dem Experiment zugängliche Größe ist. Das ist für schwache Kopplung leicht einzusehen, wenn man annimmt, daß ein einfacher Grenzfall schwacher Kopplung existiert. Wir betrachten die tiefsten Zustände von (1) für $g = 0$. Der tiefste Zustand ist gegeben durch

$$\Psi_0 = \Phi_0 \cdot \frac{e^{i\mathfrak{B}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad \text{mit der Energie } E_0^0 = \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa}$$

(Φ_0 Vakuumzustand des Mesonenfeldes), darüber liegen die Zustände

$$\Psi_{\mathbf{f}} = a_{\mathbf{f}}^* \Phi_0 \frac{e^{i(\mathfrak{B}-\mathbf{f})\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad \text{mit der Energie } E_{\mathbf{f}}^0 = \omega_{\mathbf{f}} \frac{(\mathfrak{B}-\mathbf{f})^2}{2\kappa}$$

mit einem Meson vom Impuls \mathbf{f} im Feld usw. Der Grundzustand des Feldes liegt also um die Ruheenergie des Mesons unter den angeregten Zuständen. Schalten wir nun die Störung ein, indem wir g von Null an langsam wachsen lassen, tritt eine Absenkung der Niveaus bzw. Aufspaltung entarteter ein, die aber im Grenzfall schwacher Kopplung sicher nicht zu einer Überlappung der gesamten, sich auf dem Grundzustand aufbauenden Energiefläche durch die Energieflächen führt, die sich auf den angeregten Zuständen nullter

Näherung aufbauen, insbesondere nicht in der Umgebung des Minimums. Somit läßt sich die effektive Masse κ^* etwa dadurch messen, daß man das Verhalten des Systems in einem homogenen äußeren Kraftfeld untersucht.

§ 2. Formulierung und Durchführung der Näherungsmethode

Die Methode von Tomonaga geht von der Tatsache aus, daß die Eigenfunktion des tiefsten Zustands von (1) durch ein Extremalprinzip

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0$$

mit der Nebenbedingung

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2)$$

definierbar ist. Wollte man dieses Variationsprinzip streng durchführen, so hätte man alle Vergleichsfunktionen

$$\Psi = \left(g_0 + \sum_i g_1(t_1) e^{-i t_1 \tau} a_{t_1}^* + \sum_{i_1, i_2} g_2(t_1, t_2) e^{-i(t_1 + t_2) \tau} a_{t_1}^* a_{t_2}^* + \dots \right) \Phi_0 \frac{e^{i \mathfrak{B} \tau}}{\sqrt{V}} \quad (3)$$

zur Konkurrenz zuzulassen, die der Nebenbedingung (2) genügen und unter diesen diejenige herauszusuchen, die den Erwartungswert von H zum Minimum macht. \mathfrak{B} ist wie oben der Gesamtwellenzahlvektor des Systems Nukleon-Mesonen.

Die Näherungsmethode von Tomonaga besteht nun darin, daß man den Bereich der zur Konkurrenz zugelassenen Vergleichsfunktionen erheblich einengt, indem man statt (3) den Ansatz

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{\sqrt{n!}} \left(\sum_i f(t) e^{-i t \tau} a_t^* \right)^n \Phi_0 \frac{e^{i \mathfrak{B} \tau}}{\sqrt{V}} \quad (4)$$

macht. (4) ist wie (3) Eigenfunktion des Gesamtimpulsoperators

$$\mathfrak{P} = p + \sum_i t a_i^* a_i,$$

der mit dem Hamiltonoperator (1) kommutiert und soll (2) genügen. Von den $f(t)$ wird nur verlangt, daß

$$\sum_i f^*(t) f(t) = N^2 \quad (5)$$

gelten soll, wobei N eine beliebige positive Zahl sein kann. Der Ansatz (4) bedeutet, daß sich alle Mesonen in den gleichen, durch $f(t)$ bestimmten Zuständen befinden. Bei der Durchführung des Variationsverfahrens werden nun die c_n und die $f(t)$ als Variationsparameter aufgefaßt, die so zu bestimmen sind, daß der mit (4) gebildete Erwartungswert zum Minimum wird.

Man erhält zunächst für diesen

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} N^n c_n^* \left\{ n N^n c_n \left(\frac{W}{N^2} + \frac{1}{2\kappa} \frac{k^2}{N^2} + \frac{1}{\kappa} \mathfrak{B} \cdot \frac{\mathfrak{K}}{N^2} \right) \right. \\ &\quad + \sqrt{n+1} N^{n+1} \cdot c_{n+1} \cdot \frac{\gamma}{N} + \sqrt{n} N^{n-1} \cdot c_{n-1} \cdot \frac{\gamma^*}{N} + N^n c_n \cdot \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa} \\ &\quad \left. + n(n-1) N^n \cdot c_n \cdot \frac{1}{2\kappa} \cdot \frac{\mathfrak{K}^2}{N^4} \right\} \end{aligned}$$

mit

$$W = \sum_t \omega_t f^*(t) f(t), \quad \mathfrak{R} = \sum_t t f^*(t) f(t),$$

$$K^2 = \sum_t k^2 f^*(t) f(t), \quad \gamma = \frac{g}{\sqrt{2V}} \sum_t \frac{f(t)}{\omega_t}.$$
(6)

Es ist nun zweckmäßig, neue Größen einzuführen durch

$$C_n = N^n c_n, \quad W' = \frac{W}{N^2}, \quad \mathfrak{R}' = \frac{\mathfrak{R}}{N^2}, \quad K^{2'} = \frac{K^2}{N^2}, \quad \gamma' = \frac{\gamma}{N},$$
(7)

damit erhält man

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^* \left\{ n C_n \left(W' + \frac{1}{2\kappa} K^{2'} + \frac{1}{\kappa} \mathfrak{R}' \mathfrak{R}' \right) \right. \\ \left. + \sqrt{n+1} C_{n+1} \gamma' + \sqrt{n} C_{n-1} \gamma'^* + C_n \frac{\mathfrak{R}^2}{2\kappa} + n(n-1) C_n \frac{\mathfrak{R}'^2}{2\kappa} \right\}.$$

Dieser Ausdruck wird zunächst zum Minimum gemacht unter der Nebenbedingung (2), die wegen (5) und (7) die Gestalt hat

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n^* C_n = 1.$$
(8)

Führt man die Variation der C_n und C_n^* durch, so erhält man für die C_n unter Berücksichtigung von (8)

$$E C_n = n C_n \left(W' + \frac{1}{2\kappa} K^{2'} - \frac{1}{\kappa} \mathfrak{R}' \mathfrak{R}' \right) + \sqrt{n+1} C_{n+1} \gamma' \\ + \sqrt{n} C_{n-1} \gamma'^* + n(n-1) C_n \cdot \frac{\mathfrak{R}'^2}{2\kappa} + C_n \cdot \frac{\mathfrak{R}^2}{2\kappa}.$$
(9)

Hier kann man den Beweis führen, daß man γ ohne Beschränkung der Allgemeinheit reell wählen kann, W' , \mathfrak{R}' und $K^{2'}$ sind es sowieso. Man führe neue Koeffizienten C'_n ein durch

$$C_n = C'_n \cdot \left(\frac{|\gamma'|}{\gamma'} \right)^n,$$

die ebenfalls der Normierungsbedingung genügen. Wenn man in (9) durch $\left(\frac{|\gamma'|}{\gamma'} \right)^n$ dividiert und statt C'_n wieder C_n schreibt, kann man (9) als eine Schrödingergleichung $\mathfrak{H} \Psi = E \Psi$ mit dem Hamiltonoperator

$$\mathfrak{H} = \left(W' + \frac{1}{2\kappa} K^{2'} - \frac{1}{\kappa} \mathfrak{R}' \mathfrak{R}' \right) A^* A + \gamma' (A + A^*) + \frac{\mathfrak{R}^2}{2\kappa} + \frac{\mathfrak{R}'^2}{2\kappa} (A^*)^2 A^2$$
(10)

und der Zustandsfunktion

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \Phi_n$$

interpretieren. A^* und A sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, deren Wirkungsweise durch

$$A^* \Phi_n = \sqrt{n+1} \Phi_{n+1}, \quad A \Phi_n = \sqrt{n} \Phi_{n-1}, \quad A \Phi_0 = 0$$

definiert ist. Die Einführung dieser neuen Operatoren ist zweckmäßig, da sich auch das System von Differenzengleichungen (9) nicht streng lösen läßt und

man darauf angewiesen ist, dies näherungsweise durch Störungsrechnung zu tun.

Dazu wird gesetzt

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}'$$

mit

$$\mathfrak{S}' = -\frac{1}{\varkappa} \mathfrak{B} \mathfrak{R}' A^* A + \frac{\mathfrak{R}'^2}{2\varkappa} (A^*)^2 A^2. \quad (11)$$

Damit nun die beabsichtigte Störungsrechnung durchführbar wird, wird angenommen, daß $|\mathfrak{R}'| \rightarrow 0$ für $|\mathfrak{B}| \rightarrow 0$. Diese Zusatzannahme, die neben dem Ansatz (5) die einzige des Näherungsverfahrens ist, wird sich als verträglich mit dem Formalismus des Näherungsverfahrens erweisen. Nunmehr kann man \mathfrak{S}' unter Beschränkung auf kleine $|\mathfrak{B}|$ als kleine Störung ansehen und erhält für den tiefsten Eigenzustand von (10) in erster Näherung

$$E_0 = -\frac{\gamma'^2}{R'} + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\varkappa} - \frac{\mathfrak{B}}{\varkappa} \mathfrak{R}' \cdot \left(\frac{\gamma'}{R'}\right)^2 + \frac{\mathfrak{R}'^2}{2\varkappa} \left(\frac{\gamma'}{R'}\right)^4 \quad (12)$$

mit

$$R' = W' + \frac{1}{2\varkappa} K^2$$

und

$$C_n = e^{-\left(\frac{\gamma'}{R'}\right)^2} \cdot \left(-\frac{\gamma'}{R'}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{n!}} \quad (13)$$

in nullter Näherung. Unter Berücksichtigung von (7) erhält man aus (12)

$$E_0 = -\frac{\gamma^2}{R} + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\varkappa} - \frac{\mathfrak{B}}{\varkappa} \mathfrak{R} \left(\frac{\gamma}{R}\right)^2 + \frac{\mathfrak{R}^2}{2\varkappa} \left(\frac{\gamma}{R}\right)^4 \quad \text{mit } R' N^2 = R. \quad (14)$$

Die Normierung von $f(\mathfrak{f})$ spielt also für das Resultat keine Rolle. Dieser Umstand wird sich bei der Variation von $f(\mathfrak{f})$ als nützlich erweisen, insofern als man nun keinen weiteren Lagrangeparameter einzuführen braucht. Der hier angegebene Beweis reicht weiter als der von Glauber und Luttinger⁵⁾ angegebene, der sich auf starre Quellen bezieht.

Es genügt für die Berechnung der effektiven Masse des angezogenen Nukleons, die Energie bis zur ersten Ordnung in \mathfrak{S}' auszurechnen, da hierfür nur Glieder benötigt werden, die von \mathfrak{B} quadratisch abhängen und sich später zeigen wird, daß $\mathfrak{R} \sim \mathfrak{B}$ ist. E_0 ist im übrigen identisch mit $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$.

Die nun noch durchzuführende Variation von E_0 nach $f(\mathfrak{f})$ führt zu

$$f(\mathfrak{f}) = \frac{\frac{R}{\gamma} \cdot \frac{g}{\sqrt{2} V} \cdot \omega_1^{-1} \cdot (1 + \eta)}{\left(\omega_1 + \frac{k^2}{2\varkappa}\right) (1 + 2\eta) - \frac{\gamma}{\varkappa} (\mathfrak{B} - \mathfrak{R} \frac{\gamma^2}{k^2})} \quad (15)$$

mit

$$\eta = \frac{1}{\varkappa} \frac{\mathfrak{R}}{R} \left(\mathfrak{B} - \frac{\gamma^2}{R^2} \cdot \mathfrak{R} \right).$$

$f(\mathfrak{f})$ ist reell, da auf der rechten Seite von (15) nur reelle Größen stehen. Damit man mit diesem Ausdruck die Energie des tiefsten Zustands bestimmen kann, muß man noch die Größe $(\gamma^2/R^2) \mathfrak{R}$ berechnen. Dies geschieht unter Benutzung der Definition (6).

$$\frac{\gamma^2}{R^2} \mathfrak{R} = \frac{\gamma^2}{R^2} \sum_{\mathfrak{f}} \mathfrak{f} [f(\mathfrak{f})]^2.$$

⁵⁾ Fußnote bei P. T. Mathews u. A. Salam, Physic. Rev. 86, 715 (1952).

Setzt man (15) ein und läßt das Normierungsvolumen V gegen unendlich gehen, erhält man nach einer längeren elementaren Rechnung

$$\frac{\gamma^2}{R^2} \cdot \mathfrak{R} = \frac{\frac{g^2}{4\pi^2} \cdot J(\mathfrak{B}, \mathfrak{R})}{1 + \frac{g^2}{4\pi^2} \cdot J(\mathfrak{B}, \mathfrak{R})} \cdot \mathfrak{B}$$

mit

$$J(\mathfrak{B}, \mathfrak{R}) = \frac{(1+\eta)^2}{2} \cdot \frac{k^2}{A^2} \int \left[-\ln \frac{\left(\omega_t + \frac{k^2}{2\kappa}\right)(1+2\eta) + \frac{k}{\kappa} A}{\left(\omega_t + \frac{k^2}{2\kappa}\right)(1+2\eta) - \frac{k}{\kappa} A} \right. \\ \left. + \frac{2 \frac{k}{\kappa} A \left(\omega_t + \frac{k^2}{2\kappa}\right)(1+2\eta)}{\left(\omega_t + \frac{k^2}{2\kappa}\right)^2 (1+2\eta)^2 - \left(\frac{kA}{\kappa}\right)^2} \right] \frac{k}{\omega_t} dk,$$

wobei $A = \left| \mathfrak{B} - \frac{\gamma^2}{R^2} \cdot \mathfrak{R} \right|$ ist. Das Integral ist konvergent, wir schreiben es zunächst ohne Grenzen an und behalten uns vor, im Endergebnis abzuschneiden. Somit ist $(\gamma^2/R^2) \cdot \mathfrak{R}$ exakt proportional \mathfrak{B} ⁶⁾. Da bei der Diagonalisierung von (10) nur Terme zweiter Ordnung in \mathfrak{B} und \mathfrak{R} berücksichtigt wurden, hat man auch hier alle Terme höherer als 2. Ordnung wegzulassen und erhält einfach

$$\frac{\gamma^2}{R^2} \mathfrak{R} = \frac{\beta}{1+\beta} \mathfrak{B} \quad (16)$$

mit

$$\beta = \frac{g^2}{6\pi^2} \cdot \frac{\mu}{\kappa} \cdot J_1$$

und

$$J_1 = \int \frac{x^4 dx}{\sqrt{1+x^2} \left(\sqrt{1+x^2} + \frac{\mu}{2\kappa} x^2 \right)^3}.$$

Ferner berechnet man ohne Berücksichtigung der \mathfrak{B} -Abhängigkeit

$$\frac{\gamma^2}{R} = \frac{g^2}{4\pi^2} \cdot \mu \cdot J_2 \quad (17)$$

mit

$$J_2 = \int \frac{x^2 dx}{\sqrt{1+x^2} \left(\sqrt{1+x^2} + \frac{\mu}{2\kappa} x^2 \right)}.$$

Auch bei diesem divergenten Integral lassen wir die Grenzen vorläufig weg. Setzt man (16) und (17) in (15) ein und berücksichtigt, daß zur Berechnung der effektiven Masse nur Terme 2. Ordnung in \mathfrak{B} nötig sind, so hat man

$$f(\mathfrak{f}) = \frac{R}{\gamma} \cdot \frac{g}{\sqrt{2} V} \cdot \omega_t^{-1} \frac{1 - \frac{2}{3} \left(\frac{\mathfrak{B}}{\kappa} \right)^2 \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{1}{(1+\beta)^2}}{\omega_t + \frac{k^2}{2\kappa} - \frac{\mathfrak{B}}{\kappa} \cdot \frac{1}{1+\beta}}. \quad (18)$$

Setzt man dies in (14) ein, so ergibt sich nach einer längeren Rechnung

$$E_0 = -\frac{g^2}{4\pi^2} \cdot \mu \cdot J_2 + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa} \cdot \frac{1}{1+\beta}. \quad (19)$$

⁶⁾ Es sei betont, daß diese Proportionalität mit \mathfrak{B} lediglich eine Folge der Anisotropie von $f(k)$ ist, an der im Prinzip auch bei Berücksichtigung höherer Näherungen bei der Diagonalisierung von (10) nichts geändert wird.

Hier stellt der erste Term die Selbstenergie dar, die effektive Masse des angeregten Nukleons wird durch

$$\kappa^* = k(1 + \beta) \quad (20)$$

gegeben. Man kann dem Ergebnis noch eine andere Fassung geben, indem man die mittlere Anzahl der im Feld vorhandenen Mesonen mit der Zustandefunktion (4) mit (13) und (18) berechnet und in (20) einsetzt. Man erhält

$$\bar{n} = \frac{1}{J_1} \langle \Psi | a_1^* a_1 | \Psi \rangle = \frac{g^2}{4\pi^2} \cdot J_3$$

$$J_3 = \int \frac{x^2 dx}{\sqrt{1+x^2} \left(\sqrt{1+x^2} + \frac{\mu}{2x} x^2 \right)^2}.$$

Setzt man dies in (20) ein, so hat man

$$\kappa^* = \kappa + \frac{2}{3} \cdot \frac{J_1}{J_3} \cdot \bar{n} \mu,$$

im Resultat setzt sich also die effektive Masse zusammen aus der nackten Masse k und der Masse der virtuell vorhandenen Mesonen, multipliziert mit einem von Abschneideradius abhängigen Faktor, der allerdings auch dann endlich bleibt, wenn die Integrale bis $x = \infty$ erstreckt werden.

Zur numerischen Auswertung berechnen wir die Integrale J_1 und J_3 mit Abschneiden an der oberen Grenze $k = \kappa$, was $x = 6$ entspricht, wenn man annimmt, daß $\frac{\kappa}{\mu} = 6$ sein soll. Das Abschneiden der Integrale ist insofern konsequent, als bei der ganzen zu (22) führenden Rechnung stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Umformungen mit endlichen Größen vorgenommen wurden. Das ist aber in der Tat nur dann der Fall, wenn man einen Abschneideradius einführt. Man erhält damit

$$\kappa^* = \kappa + 1,2 \bar{n} \mu.$$

§ 3. Vergleich mit der Störungstheorie für schwache Kopplung

Wir vergleichen das Resultat (19) mit dem der Störungstheorie für schwache Kopplung, von der wir annehmen, daß sie mindestens eine semikonvergente Entwicklung der Energie nach Potenzen von g^2 liefert und somit für $g^2 < 1$ wenigstens das erste Glied brauchbar ist. Man erhält in 2. Näherung für den tiefsten Zustand

$$\tilde{E}_0 = -\frac{g^2}{4\pi^2} \cdot \mu \cdot J_2 + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa} \cdot \left(1 - \frac{g^2}{6\hbar^2} \frac{\mu}{\kappa} \cdot J_1 \right), \quad (21)$$

wenn man das Resultat der Störungstheorie unter der Voraussetzung des Abschneidens der Integrale auf die Form von (19) bringt. Bis zur Ordnung g^4 stimmen (19) und (21) also überein.

§ 4. Diskussion des Resultats

Im Anschluß an Höhler⁷⁾ schätzen wir eine untere Schranke für die Energie des Grundzustands ab, wieder unter der Voraussetzung des Abschnei-

⁷⁾ G. Höhler, Z. Physik 140, 192 (1955).

dens. Dazu transformiert man den Hamiltonoperator (1) mit dem unitären Operator.

$$S = \exp \left\{ -i \tau \left(\mathfrak{B} + \sum_i \tau a_i^* a_i \right) \right\}$$

und erhält

$$\begin{aligned} \bar{H} = S H S^{-1} &= \sum_i \omega_i a_i^* a_i + \frac{g}{\sqrt{2V}} \sum_i \omega_i^{-1/2} (a_i + a_i^*) + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa} \\ &\quad - \frac{\mathfrak{B}}{\kappa} \sum_i \tau a_i^* a_i + \frac{1}{2\kappa} \left(\sum_i \tau a_i^* a_i \right)^2. \end{aligned} \quad (22)$$

Nun liegt der tiefste Zustand von

$$\bar{H} - \frac{1}{2\kappa} \left(\sum_i \tau a_i^* a_i \right)^2 \quad (23)$$

unter dem tiefsten Zustand von \bar{H} und damit auch von H , denn der Erwartungswert von $\left(\sum_i \tau a_i^* a_i \right)^2$ ist sicher positiv. (23) kann man streng diagonalisieren und erhält unter Beschränkung auf kleine $|\mathfrak{B}|$

$$\bar{E}_0 = -\frac{g^2}{4\hbar^2} \cdot \mu \int_0^{\kappa/\mu} \frac{x^2 dx}{1+x^2} + \frac{\mathfrak{B}^2}{2\kappa} \left[1 - \frac{g^2}{6\hbar^2} \cdot \frac{\mu}{\kappa} \cdot \int_0^{\kappa/\mu} \frac{x^4 dx}{(1+x^2)^2} \right], \quad (24)$$

wenn man die Integrale über dem Impulsraum wie oben bei $k = \kappa$ abschneidet. Vergleicht man (19) und (24), so zeigt sich, daß die durch das Variationsverfahren erhaltene Energie über der unteren Schranke \bar{E}_0 liegt (für deren Existenz die Einführung einer Abschnidevorschrift allerdings wesentlich ist).

Die Tatsache aber, daß (19) durch ein Variationsverfahren bestimmt wurde, hat noch eine Komplikation zur Folge, auf die Pekar⁸⁾ aufmerksam gemacht hat: Die so berechnete Energie kann niemals tiefer liegen als die exakte Energie des Grundzustands. Hat man für $\mathfrak{B} = 0$ den exakten Wert der Energie erreicht, so kann man für die effektive Masse nur eine untere Schranke erhalten. Liegt dagegen für $\mathfrak{B} = 0$ die erhaltene Energie über der exakten, können sich beliebige positive oder negative Werte für die effektive Masse ergeben.

Was nun das hier erhaltene Resultat (19) bzw. (20) betrifft, so muß man daraus schließen, daß es gerade in dem Bereich der mittleren Kopplung geringen Wert hat, da man nicht sicher ist, wie weit (22) für $\mathfrak{B} = 0$ über dem exakten Zustand liegt. Lediglich in dem Gebiet, in dem $g^2 \ll 1$ ist, kann man dem Ergebnis einiges Vertrauen schenken, insofern als es mit dem Resultat der Störungstheorie für schwache Kopplung in 2. Näherung übereinstimmt.

Verbessern läßt sich das Resultat nur durch immer kompliziertere Variationsansätze, die über den einfachen Ansatz von Tomonaga hinausgehen, wie etwa der Ansatz von Höhler⁹⁾ für das Polaron, der durch eine Verallgemeinerung des Produktansatzes von Pekar⁹⁾ den Bereich der zur Variation zugelassenen Vergleichsfunktionen wesentlich erweitert, indem Korrelationen zwischen Mesonen in verschiedenen Zuständen zugelassen werden. Die Übertragung der dort durchgeführten Rechnung auf das Mesonfeld führt aber leider zu erheblichen rechnerischen Komplikationen.

⁸⁾ S. J. Pekar, Zh. eksper. teor. Fiz. 27, 651 (1954).

⁹⁾ S. J. Pekar, Elektronentheorie der Kristalle, Berlin 1954.

Zur Durchführung der Rechnungen hätte man natürlich ebensogut die Lee-Pines-Methode¹⁰⁾ verwenden können, was darauf hinauslief, direkt (10) aus (1) zu erhalten, nur hätte man dann wieder zeigen müssen, das dieses Verfahren mit der Tomonaga-Methode äquivalent ist, so daß die Benutzung der Lee-Pines-Methode für diesen Fall von geringem Wert ist.

Herrn Prof. Dr. G. Heber, Jena, möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu diesen Untersuchungen und ihre freundliche Unterstützung herzlich danken.

¹⁰⁾ T. Lee u. D. Pines, Physic. Rev. **92**, 883 (1953).

Jena, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21 981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63105, 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1964

des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 85/56

Das Weltall

von W. A. AMBARZUMJAN

Ins Deutsche übertragen

von F. BARTELS, Wernigerode

Bildet Heft 3: „Große Sowjet-Enzyklopädie, Reihe: Mathematik, Physik, Astronomie.“

32 Seiten mit 8 Abbildungen auf 4 Tafeln.
1954, DIN A 5, DM —,90

JOHANN AMBROSIOUS BARTH/VERLAG/LEIPZIG

PRESSLER



PHOTOZELLEN

für Wissenschaft und Technik

Arbeitstagung Festkörperphysik II

vom 8.—11. April 1954 in Dresden

Redaktion Dr. K. W. Böer, Berlin

219 Seiten mit 205 Abbildungen im Text. 1955, Gr. 8°. DM 21.—

Neue Hütte: Der dargebotene Stoff hat keineswegs nur für den theoretischen Physiker oder Physiko-Chemiker, sondern auch für den physikalisch-chemisch orientierten Metallkundler besonderes Interesse. Man kann sagen, daß die Niederlegung der Tagungsberichte in Buchform sehr wertvoll ist, da sich in den Vorträgen eine große Zahl fruchtbarer Gedanken und Ansätze zur Theorienbildung zeigt. Die Beiträge sind von hohem wissenschaftlichem Niveau.

Thümmler

Temperaturmessung

Von Prof. Dr. FRITZ HENNING, Bremen

2., umgearbeitete Auflage

VI, 304 Seiten mit 80 Abbildungen im Text. 1955, Gr. 8°.

DM 16.80, Leinen DM 19.—

Elektrotechnische Zeitschrift: Der bekannte Verfasser gibt in klarer Formulierung und kritischer Beurteilung eine Beschreibung aller wichtigen Verfahren zur Temperaturbestimmung von den tiefsten erreichbaren Temperaturen bis zu den höchsten Temperaturen im Inneren der Sterne. Das Werk ist in seiner umfassenden Darstellung des Gesamtgebietes allen Physikern und Ingenieuren zu empfehlen, die sich besonders eingehend mit den Fragen einer genauen Temperaturmessung und den dabei auftretenden Schwierigkeiten auseinandersetzen müssen.

O. Lorenz

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Grundtatsachen der sphärischen Astronomie

Von Prof. Dr. habil. JULIUS DICK

Wissenschaftl. Leiter der Sternwarte Berlin-Babelsberg

IV, 103 Seiten mit 48 Abb. im Text. 1956. DIN A 5. DM 5.—, Hln. DM 6.—

Mit diesem Buch gibt der Verfasser eine leichtfaßliche Ersteinführung in die Grundtatsachen der sphärischen Astronomie und, darin einbegriffen, in die Reduktion astronomischer Beobachtungen. Stoffauswahl wie Darstellungsform sind darauf ausgerichtet, für die Himmelskunde Interessierte anzusprechen, sie durch die Schärfe der Definitionen sowie die zwingende Logik der Deduktionen der klassischen Astronomie zu fesseln und so zu späterem Studium tiefergehender Werke anzuregen.

Dem Charakter des Büchleins entsprechend sind die oft in der sphärischen Astronomie üblichen Formelableitungen unter Heranziehung von Differentialausdrücken und Koordinatenumformungen vermieden. Es wird nur die Kenntnis trigonometrischer Funktionen vorausgesetzt, und die erforderlichen Ableitungen werden allein mit den Mitteln der Sphärik getätigt.

Himmelswunder im Feldstecher

Von Dipl.-Optiker RUDOLF BRANDT

Sternwarte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Sonneberg (Thür.)

5., verbesserte Auflage. VIII, 123 Seiten mit 81 Abbildungen im Text und 1 Tafel.
1956. DIN A 5. Kart. DM 3.75

Das Weltall: Ein unersetzlicher Führer dem Sternfreunde, der seine Erbauung darin findet, in den unendlichen Gefilden des Sternhimmels Schönes zu schauen, und ein tüchtiger Helfer dem, der selbst durch eigene Beobachtungen dazu beitragen will, die wissenschaftliche Erkenntnis der Himmelskörper zu bereichern.

E. Mädlow

Statistik und Physik der Kometen

Von Dr. NIKOLAUS B. RICHTER

Sternwarte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Sonneberg (Thür.)

VI, 142 Seiten mit 58 Abbildungen im Text. 1954. Gr. 8°. DM 13.40

Naturwissenschaftliche Rundschau: Das vorliegende Buch ist als eine umfassende, klar und leichtverständlich geschriebene Monographie diesen eigenartigen Himmelskörpern gewidmet. Sein Titel kennzeichnet die beiden Themen, deren Behandlung und Verknüpfung die wissenschaftliche Erforschung der Kometen ihren großen Aufschwung in den letzten Jahrzehnten verdankt. Das Buch stellt ein Standardwerk für alle Fach- und Liebhaberbibliotheken dar, das auf längere Zeit ein unentbehrliches Lehr- und Nachschlagebuch über den behandelten Gegenstand sein wird. Dr. Winfried Petri, München

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG